

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

А. А. Вшивков, А. В. Пестов

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Рекомендовано методическим советом УрФУ
в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся
по программе бакалавриата по направлениям подготовки
020100 «Химия», 020400 «Биология»,
022000 «Экология и природопользование»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2015

УДК 547 (075.8)
В 909

Научный редактор
профессор *В. Я. Сосновских*

Рецензенты
кафедра технологии переработки пластических масс
Уральского государственного лесотехнического университета
(заведующий кафедрой доктор технических наук,
профессор *В. Г. Бурындин*);

И. С. Пузырев, кандидат химических наук, научный сотрудник
Института органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН

Вшивков, А. А.

В 909 Органическая химия: задачи и упражнения : учеб. пособие / А. А. Вшивков, А. В. Пестов; [науч. ред. В. Я. Сосновских] ;
М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. –
Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 344 с.

ISBN 978-5-7996-1417-1

Учебное пособие содержит задачи и упражнения по общему курсу органической химии, сгруппированные в соответствии с основными разделами программы преподавания данной дисциплины в департаменте «Химический факультет» ИЕН УрФУ, и ответы на них.

Для студентов, обучающихся в бакалавриате по направлениям подготовки «Химия», «Биология», «Экология и природопользование», аспирантов и преподавателей.

УДК 547 (075.8)

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	6
1. МЕТОДИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ	8
1.1. Порядок выполнения заданий	8
1.2. Типы заданий	9
1.2.1. Изомерия и номенклатура органических соединений	9
1.2.2. Превращение веществ при заданных реагентах	10
1.2.3. Определение строения органического соединения на основе его химических и физических свойств	10
1.2.4. Доказательство химического строения органического соединения по его структурной формуле	11
1.2.5. Изучение механизмов реакций	11
1.2.6. Сравнение реакционной способности органических соединений	11
1.2.7. Синтез органического вещества из предложенного исходного	12
1.3. Формулы органических соединений: виды и способы записи	12
1.3.1. Общие рекомендации	12
1.3.2. Упрощение структурных формул	15
1.3.3. Сокращенные обозначения групп	17
1.3.4. Формулы оптически активных соединений	18
1.4. Превращения органических соединений	20
1.4.1. Способы записи	20
1.4.2. Типы органических реакций, используемых при решении синтетических задач	22

2. ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ	34
2.1. Насыщенные углеводороды (алканы)	34
2.2. Алкены	39
2.3. Алкины	44
2.4. Диены	49
2.5. Галогенопроизводные	52
2.6. Спирты	54
2.7. Простые эфиры	58
2.8. Карбонильные соединения (альдегиды, кетоны)	59
2.9. Карбоновые кислоты	68
2.10. Нитросоединения	80
2.11. Амины	82
2.12. Оксикислоты	84
2.13. Альдо- и кетокислоты	89
2.14. Аминокислоты	93
2.15. Циклические соединения	96
2.16. Углеводы	107
2.17. Ароматические углеводороды и их производные	118
2.18. Ароматические альдегиды и кетоны	124
2.19. Ароматические карбоновые кислоты и фенолы	130
2.20. Ароматические азотосодержащие соединения	139
2.21. Гетероциклические соединения	147
3. РЕШЕНИЯ И ОТВЕТЫ	164
3.1. Насыщенные углеводороды (алканы)	164
3.2. Алкены	171
3.3. Алкины	186
3.4. Диены	196
3.5. Галогенопроизводные	200
3.6. Спирты	205
3.7. Простые эфиры	215
3.8. Карбонильные соединения (альдегиды, кетоны)	216

3.9. Карбоновые кислоты	230
3.10. Нитросоединения.....	244
3.11. Амины	246
3.12. Оксикислоты	248
3.13. Альдо- и кетокислоты	253
3.14. Аминокислоты	259
3.15. Циклические соединения.....	263
3.16. Углеводы	275
3.17. Ароматические углеводороды и их производные.....	297
3.18. Ароматические альдегиды и кетоны.....	302
3.19. Ароматические карбоновые кислоты и фенолы	309
3.20. Ароматические азотосодержащие соединения	318
3.21. Гетероциклические соединения	328
Список рекомендуемой литературы.....	342

ОТ АВТОРОВ

Изучение курса органической химии еще со времен Ю. Либиха (1803–1873) неразрывно связано с проведением студентами параллельно лекционному курсу лабораторных и экспериментальных работ, решением задач и выполнением упражнений. Систематическое обращение к задачам и упражнениям – обязательная составляющая образовательного процесса, так как эта деятельность помогает студентам лучше усвоить основной материал общего курса органической химии, стимулирует самостоятельную работу, приучает к определенной системе химического мышления, формирует навыки использования теоретических сведений на практике.

Предлагаемый сборник задач и упражнений развивает подход авторов к освещению разделов курса органической химии, заложенный ими в ранее опубликованном учебном пособии (Вшивков А. А., Пестов А. В. Органическая химия: основные понятия. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2012). Таким образом, эти два издания представляют собой единый учебно-методический комплекс, в котором взаимосвязанно освещаются основы теоретической и синтетической органической химии. Это помогает освоению дисциплины в режиме самостоятельной, индивидуальной проработки учебного материала.

Содержание задач и упражнений охватывает вопросы строения, реакционной способности и взаимных превращений органических соединений и распределено в соответствии с основными классами последних. В качестве своеобразной шпаргалки учебное пособие предваряет методический раздел, в котором излагаются основные правила записи формул органических соединений, приводятся схемы их превращений и систематизируются основные органические реакции.

Кроме собственно задач и упражнений в сборник включен раздел «Решения и ответы». В первую очередь он предназначен для облегчения самостоятельной работы студентов, для того, чтобы они могли не только проверить правильность результатов, но и получить образец той формы, в которой целесообразно их излагать. Кроме того, в некоторых случаях авторы сознательно не приводят полные ответы или решения. Во-первых, чтобы у студента не было соблазна просто списать их, не разобравшись в сути задания. Во-вторых, это еще один из инструментов побудить студента к самостоятельному мышлению, поскольку в ответе в любом случае указывается минимально значимая информация, из которой можно вывести полный правильный ответ. Например, если в задании требуется изобразить структурную формулу органического соединения, а в ответе приводится только его название, то авторы учебного пособия предполагают, что студент исходя из названия сможет правильно изобразить структурную формулу и сравнить ее с тем результатом, который он получил при самостоятельном решении задачи или выполнении упражнения.

1. МЕТОДИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1. Порядок выполнения заданий

Прежде чем приступить к выполнению заданий, студент должен проработать соответствующие разделы по учебнику, конспектам лекций, а в некоторых случаях – и по дополнительным учебным пособиям. Учебной литературой следует пользоваться и в процессе выполнения заданий.

Целесообразно составить краткий конспект, содержащий перечень главных методов получения и превращения соединений рассматриваемого класса. Конспект составляется в виде схем реакций с применением сокращенных обозначений радикалов и групп. При изображении схем реакций необходимо указывать важнейшие условия реакции (температуру, давление, катализатор).

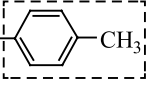
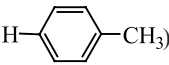
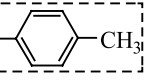
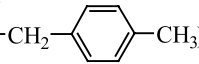
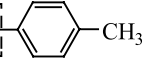
Вещества, образование которых нужно учитывать для понимания хода реакции, но фактически выделить невозможно, в записи реакции приводятся в квадратных скобках, например $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}]$ при превращении ацетилена в уксусный альдегид. В квадратных скобках указываются также водород в момент выделения $[\text{H}]$ и кислород окислителя $[\text{O}]$.

Если задание покажется трудным, рекомендуется обратиться к разделу «Решения и ответы». В нем подробно излагается информация по основным, наиболее важным вопросам органической химии. При изучении решений и ответов требуется внимательно знакомиться с построением и расположением приводимых формул.

1.2. Типы заданий

1.2.1. Изомерия и номенклатура органических соединений

Эти задания способствуют не только усвоению теории химического строения, но и развитию умения читать формулы и анализировать их. Студенту необходимо научиться мысленно разделять структурные формулы органических соединений на такие отдельные составляющие, из которых можно было бы найти и название данного соединения, и строение исходных веществ для его синтеза (см. таблицу).

Структурная формула и возможное разделение ее на составляющие	Возможное название соединения	Возможные исходные вещества для синтеза по реакции Фиттига и Фриделя – Крафта
$C_6H_5-CH_2-$ 	<i>Пара</i> -бензил-толуол (производное толуола )	1. $C_6H_5CH_2Br$ и $n-BrC_6H_4CH_3$ 2. $C_6H_5CH_2Cl$ и $C_6H_5CH_3$
C_6H_5- 	<i>Пара</i> -метил-бензил-бензол или α -фенилксилол (производное ксилола )	1. C_6H_5Br и $n-BrCH_2C_6H_4CH_3$ 2. C_6H_6 и $n-ClCH_2C_6H_4CH_3$
C_6H_5- 	Фенил- <i>пара</i> -толилметан (производное метана $H-CH_2-H$)	1. C_6H_5Br , CH_2Br_2 и $n-BrC_6H_4CH_3$ 2. C_6H_6 , CH_2Cl_2 и $C_6H_5CH_3$

Методические указания о выводе формул изомеров углеводов даны в ответах к заданиям 1–4.

При нахождении предполагаемых изомеров следует в каждом случае составлять схемы возможных изомерных углеродных скелетов (см. ответы к заданиям 1–4).

Пространственные изомеры изображаются с помощью проекционных формул Фишера с указанием энантиомеров, диастереомеров, наличия или отсутствия оптической активности.

Название органического соединения зависит от системы номенклатуры, а иногда и от задачи исследования. Нельзя ограничиваться изучением только одной системы номенклатуры, так как в литературе часто для одного и того же вещества используются разные названия.

1.2.2. Превращение веществ при заданных реагентах

Задания этого типа могут быть выражены схемой. Например: исходное вещество + $a \rightarrow A$ (брутто-формула);

$A + b \rightarrow B$ (брутто-формула);

$B + c \rightarrow V$ (брутто-формула);

$V + z \rightarrow \Gamma$ (брутто-формула);

$\Gamma + d \rightarrow D$ (брутто-формула),

где a, b, c, z, d – конкретные реагенты. Требуется найти A, B, V, Γ и D .

Выполнение этих заданий сводится к составлению схем реакций ряда последовательных превращений исходного вещества под влиянием указанных реагентов. Необходимо ясно представлять себе ход химических процессов и предвидеть возможные побочные продукты. Последовательность превращений записывают упрощенным способом в виде схем со стрелками. Часто приводятся структурная формула или название вещества (например, D). В этом случае выполнять задание можно в обратном порядке: от D к исходному веществу.

1.2.3. Определение строения органического соединения на основе его химических и физических свойств

В задании указываются состав соединения, его физические и химические свойства. Для определения химического строения соединения следует учитывать отношение последнего к кислотам,

щелочам и др., а также его запах, цвет, цветные реакции с соответствующими реагентами. В некоторых заданиях приводятся температуры кипения или плавления соединения для сравнения со справочными данными с целью проверки правильности решения. Ход превращений изображают упрощенным способом в виде схем со стрелками. В ряде случаев предлагается исследуемое соединение синтезировать, что тоже является доказательством его строения. Синтез должен проводиться с наименьшим количеством стадий и без побочных продуктов. При получении побочных продуктов необходимо указать способы выделения основного продукта (см. ответ к заданию 145).

1.2.4. Доказательство химического строения органического соединения по его структурной формуле

Для доказательства химического строения указанного соединения его подвергают реакциям деградации (дегидратации, озонолизу, окислению, расщеплению по Гофману и др.) на более простые фрагменты, на основании которых реконструируется исходная молекула. Второй частью ответа является встречный синтез (см. ответ к заданию 140).

1.2.5. Изучение механизмов реакций

На основании приведенных в задании экспериментальных данных необходимо установить механизм химической реакции (см. ответы к заданиям 345, 370).

1.2.6. Сравнение реакционной способности органических соединений

На основании приведенных в задании экспериментальных данных, а также химического и электронного строения органических соединений необходимо предсказать, в каких условиях реакция будет протекать быстро, а в каких – медленно или совсем не будет осуществляться (см. ответ к заданию 394).

1.2.7. Синтез органического вещества из предложенного исходного

Эти задания помогают не только усвоению синтетических методов органической химии, но и развитию умения взаимосвязывать классы органических соединений. Студенту необходимо научиться хорошо ориентироваться в синтетических возможностях изменения углеродного скелета и введения функциональных групп и кратных связей (см. ответ к заданию 353).

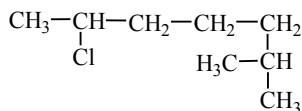
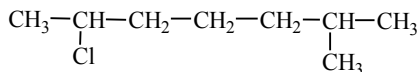
1.3. Формулы органических соединений: виды и способы записи

1.3.1. Общие рекомендации

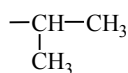
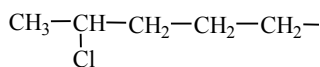
При выполнении заданий изучающий органическую химию студент должен приучить себя с самого начала к аккуратному написанию формул, к правильному расположению их частей и всей схемы реакции в целом.

Функциональную группу, участвующую в превращениях, обычно помещают справа, основную часть молекулы – слева. Так, например, формулы $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ более удобны, чем $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ и $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Формулы длинных и разветвленных молекул, не помещающиеся в одну строку, не переносятся на другую подобно словам. Необходимо заранее рассчитывать место для таких формул или записывать их в изогнутом состоянии:

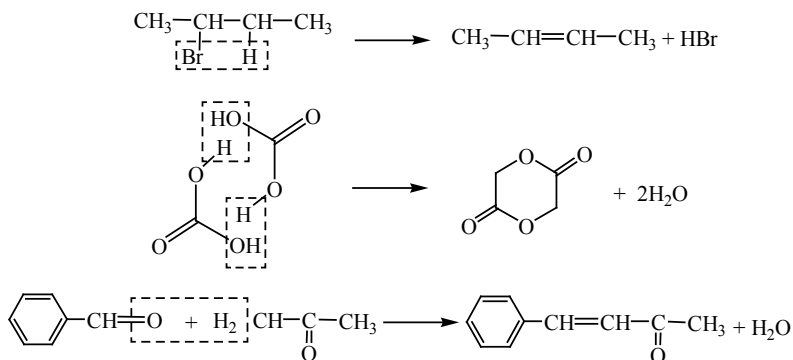
правильно



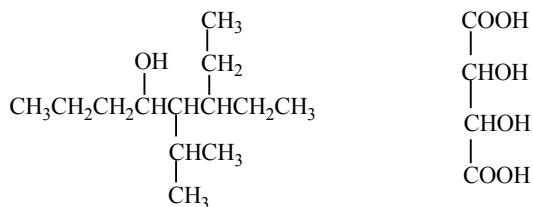
неправильно



В тех случаях, когда требуется показать отщепление определенных групп или вхождение в реакцию определенного атома, соответствующие группы или атомы в формуле выделяют и располагают особым образом. Например, так:



На начальном этапе изучения органической химии рекомендуется все группы в формулах соединять черточками. В дальнейшем можно в горизонтальных рядах черточки не использовать, но в ответвлениях от горизонтального ряда (вверх и вниз) они всегда сохраняются:

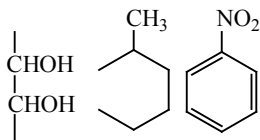


Концевой изопропильный радикал удобно изображать «вилочкой» или же располагать всю группу в одной строке:

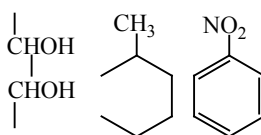


Вертикальные черточки должны соединять в формулах именно те атомы, которые непосредственно связаны между собой:

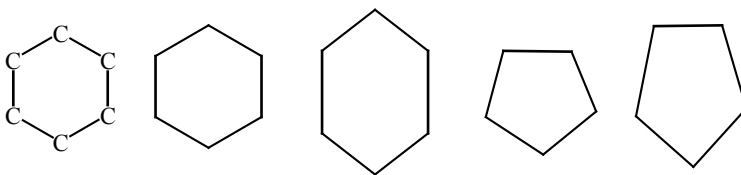
правильно



неправильно



Для обозначения шестичленных и пятичленных циклических систем рекомендуется форма соответствующего правильного или слегка вытянутого многоугольника:



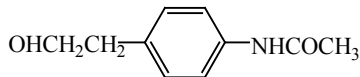
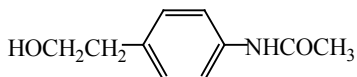
При написании формулы надо, как правило, соединять отдельные атомы и группы в порядке их связи в молекуле.

Когда функциональные группы $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NO}_2$ и т. д. находятся в левой части формулы, следует обозначать их в обратном порядке ($\text{HOOC}-$, $\text{CH}_3\text{OOC}-$, $\text{HO}_3\text{S}-$, $\text{HO}-$, $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{O}_2\text{N}-$), чтобы показать, при помощи каких именно атомов группы связаны с углеродным скелетом молекулы:

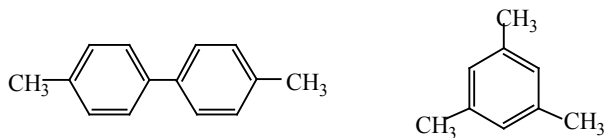
правильно



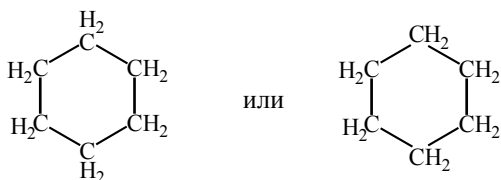
неправильно



От указанного правила отступают лишь в особых случаях. Так, например, группы CH_3 , C_2H_5 и другие алкилы принято помещать в формуле слева в том же виде, что и справа:

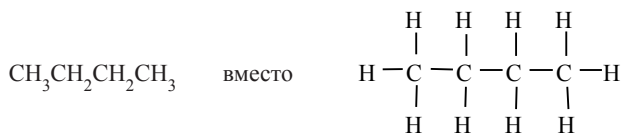


Метиленовую группу $-\text{CH}_2-$, входящую в цикл в левой стороне формулы, рекомендуется записывать в обратном порядке: $\text{H}_2\text{C}<$.



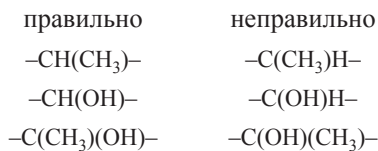
1.3.2. Упрощение структурных формул

Обычно структурные формулы записывают более схематично с использованием различных упрощений:



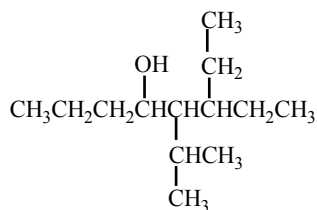
Весьма важным способом упрощения структурных формул является их расположение в одной строке. Замещающие радикалы и функциональные группы указываются в скобках.

После C-атомов помещают H-атомы, затем алкилы и, наконец, другие группы:



Аналогично альдегидную группу следует обозначать в сокращенном виде $-\text{CHO}$, но не $-\text{COH}$.

Например, формула 3-этил-4-изопропилоктанола-5 может быть записана либо так, как указано ниже:



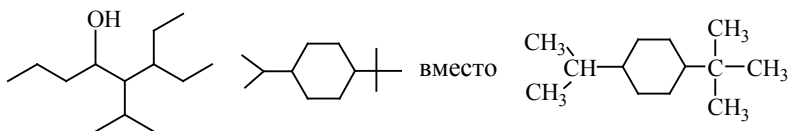
либо в строку – с обозначением химической связи:



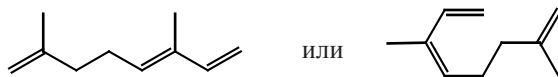
или без ее обозначения:



Очень часто в сокращенных формулах не обозначают все углеродные и водородные атомы. Связи $\text{C}-\text{C}$ заменяют черточками, причем подразумевают, что атомы углерода располагаются в точках соединения черточек и на их концах.



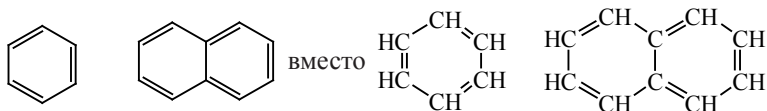
Часто в формуле используется полуциклическое расположение атомов:



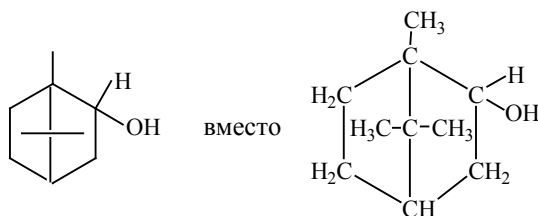
оцимен $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$

Упрощенные изображения структурных формул рекомендуется применять только после полного овладения умением читать и писать формулы.

Вместо громоздких формул бензольного ядра и конденсированных систем, перегруженных знаками, в настоящее время используются, как правило, упрощенными схемами:



Упрощенные формулы часто применяют в химии терпенов. Например, строение борнеола вместо полной формулы может быть представлено так:



Необходимые неорганические соединения в большинстве случаев целесообразно записывать, применяя структурные или полуразвернутые формулы, например HOH вместо H_2O , HOSO_2OH вместо H_2SO_4 , HONO_2 вместо HNO_3 .

1.3.3. Сокращенные обозначения групп

Для обозначения часто встречающихся групп принято использовать сокращения. Их применение весьма полезно при составлении конспектов, записей на лекциях. Общепринятыми сокращенными обозначениями являются R или Alk для алкила и Ar для арила.

Из других сокращенных обозначений наиболее употребительны следующие: Me – метил CH_3 –; Et – этил CH_3CH_2 – (эти

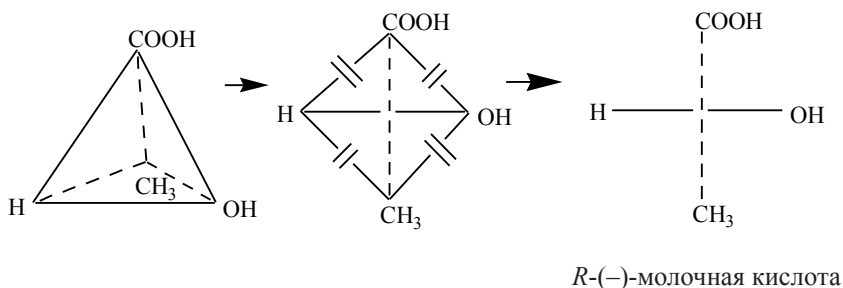
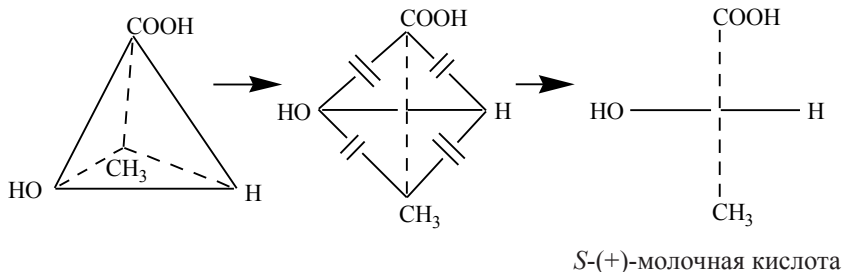
обозначения особенно удобны при написании алкиламино- групп: $-\text{NMe}_2$, $-\text{NEt}_2$); Pr – пропил $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$; iPr – *изо*-пропил $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$; Bu – бутил $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$; tBu – *трет*-бутил $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$; Ac – ацетил $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$.

Для обозначения бензольного ядра, групп C_6H_5- и $-\text{C}_6\text{H}_4-$ предложено сокращение Ph. Например, PhNO_2 вместо $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Бензильный радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ обозначают символом Bz.

1.3.4. Формулы оптически активных соединений

Э. Фишер (1852–1919) в 1891 г. предложил использовать условные изображения конфигурации на плоскости, так называемые проекционные формулы.

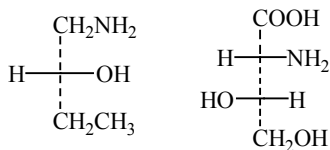
Для изображения проекционной формулы молочной кислоты тетраэдр располагают так, чтобы одно его горизонтальное ребро оказалось повернутым к наблюдателю, и переносят видимую при таком расположении картину на плоскость бумаги. Для энантиомеров мы тогда получаем следующие проекционные формулы:



Пользуясь этими формулами, надо всегда представлять себе, что связанные вертикальной пунктирной линией заместители (в наших примерах это COOH , CH_3) находятся за плоскостью чертежа, а заместители, связанные горизонтальной сплошной линией (в наших примерах это OH , H), выступают вперед. Сам асимметрический атом находится в плоскости чертежа на пересечении обеих линий.

Существуют общие правила записи и использования проекционных формул, но следует помнить, что они также отражают химическое строение молекулы, поэтому к их записи применимы рекомендации, изложенные выше.

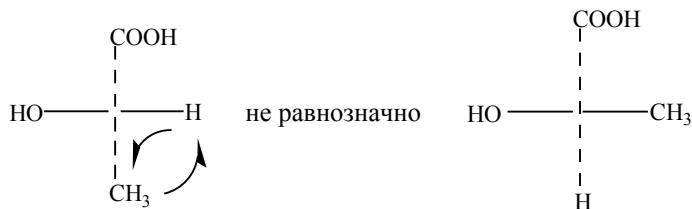
1. Проекционные формулы Фишера принято изображать в стандартном виде: наверху должна находиться главная функция (начало цепи), главная цепь идет сверху вниз, а справа и слева от главной цепи располагаются заместители.



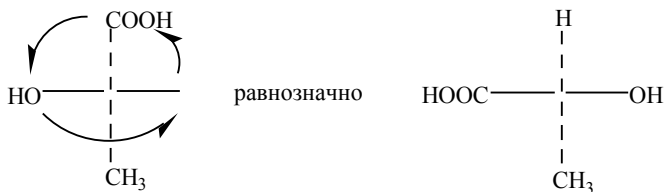
2. Проекционные формулы можно поворачивать в плоскости чертежа только на 180° . При повороте на 90° или 270° , а также при повороте с выводом из плоскости чертежа проекционная формула изменяется на проекционную формулу антипода.



3. Любая проекционная формула с одним асимметрическим атомом при перестановке двух стоящих у асимметрического атома групп превращается в формулу антипода.



4. При перестановке трех стоящих у асимметрического атома групп стереохимический смысл формулы не изменяется.

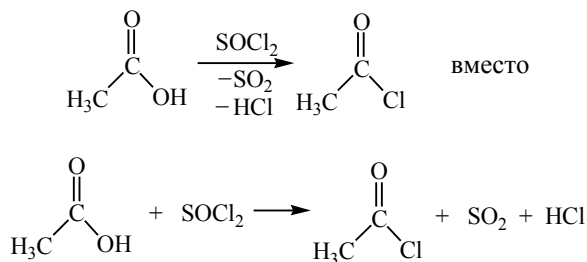


Номенклатура основных классов органических соединений, в том числе пространственных изомеров, изложена в учебном пособии А. А. Вшивкова, Ю. Г. Ятлука, А. В. Пестова «Номенклатурные правила ациклических, ароматических, гетероциклических углеводородов и их производных» (Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2008).

1.4. Превращения органических соединений

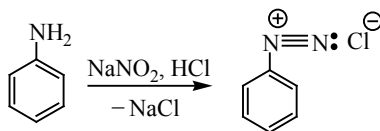
1.4.1. Способы записи

При записи уравнений реакций между органическими веществами в большинстве случаев используют схемы реакций. Последние позволяют не только экономить место и время записи превращения, но и наглядно представить суть реакций без отвлечения на механизм ее протекания.

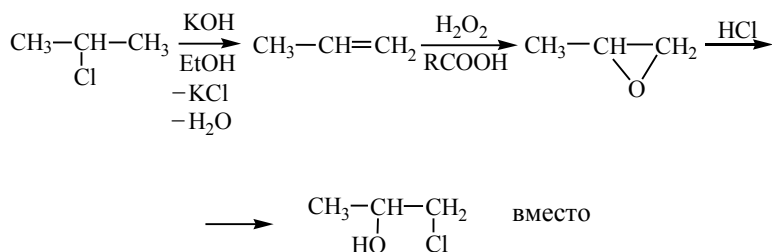


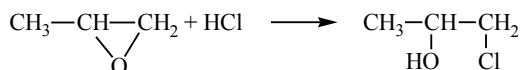
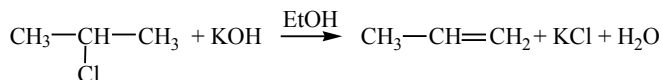
Слева от стрелки записывается исходное органическое вещество, или субстрат, справа – целевой продукт реакции, над стрелкой – реагент, атакующий субстрат, под стрелкой – нецелевой продукт реакции.

В случае сложного механизма реакции представление процесса в виде схемы значительно упрощает запись, поскольку при этом не требуется соблюдать материальный баланс, т. е. расставлять коэффициенты:

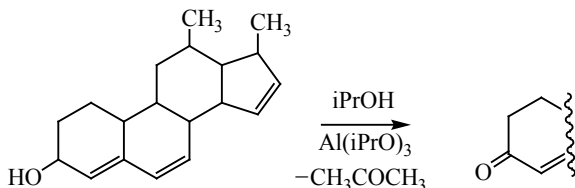


Использование схем реакций удобно при записи последовательных реакций, так как это позволяет избежать повторного обозначения одного и того же вещества.





Если вещество описывается громоздкой формулой и при этом в реакции участвует только часть молекулы, используют сокращенную схему с применением либо условных обозначений, либо волнистой линии, ограничивающей неизменяемую часть молекулы:



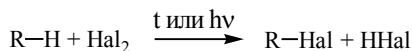
Необходимо помнить, что правильное изображение структурных формул и правильное составление схем реакций обеспечивают половину успеха в овладении органической химией.

1.4.2. Типы органических реакций, используемых при решении синтетических задач

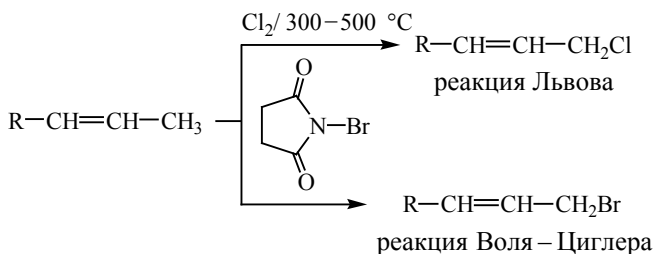
Приведенные ниже реакции являются своеобразной «таблицей умножения», которую необходимо выучить для успешного решения синтетических задач.

А. Реакции замещения

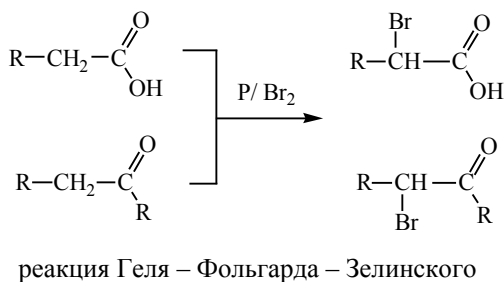
А.1. Замещение атома водорода на галоген (реакция свободно-радикального замещения, реакция металепсии).



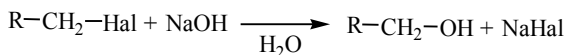
А.2. Замещение атома водорода в аллильном положении на галоген.



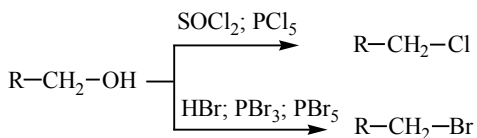
А.3. Замещение атома водорода в α -положении к карбонильной группе.



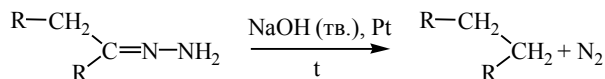
А.4. Замещение атома галогена на гидроксильную группу водным раствором щелочи.



А.5. Замещение спиртового гидроксила на галоген.

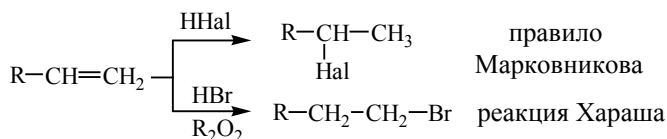


А.6. Реакция Кижнера.

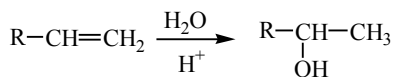


Б. Реакции присоединения по кратным углерод-углеродным связям

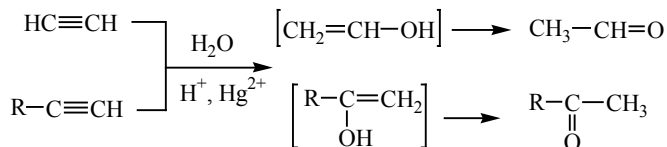
Б.1. Присоединение галогеноводородов к алкенам.



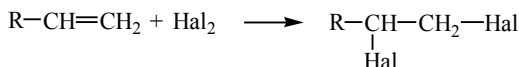
Б.2. Гидратация алкенов.



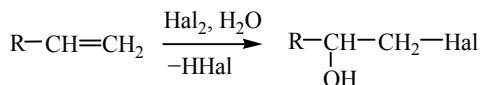
Б.3. Гидратация ацетилена и его гомологов (реакция Кучерова).



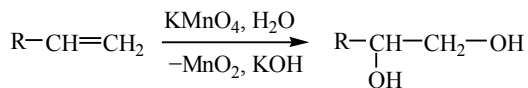
Б.4. Присоединение галогенов.



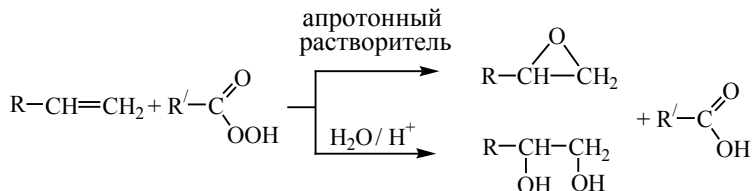
Б.5. Сопряженное присоединение галогена и воды.



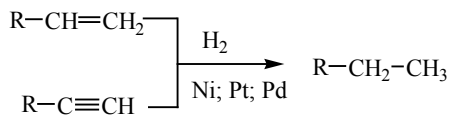
Б.6. Окисление алкенов по Вагнеру.



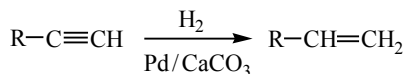
Б.7. Окисление алкенов по Прилежаеву.



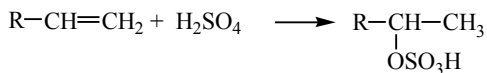
Б.8. Присоединение водорода (реакция гидрирования).



Б.9. Присоединение одного моля водорода к тройной связи (реакция Линдлара).

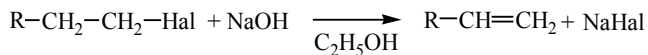


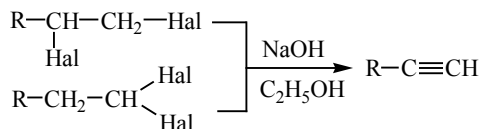
Б.10. Присоединение безводной серной кислоты.



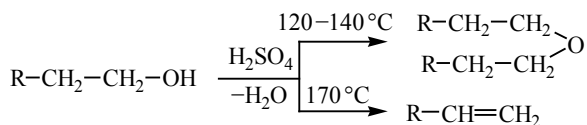
В. Реакции отщепления (элиминирования)

В.1. Дегидрогалогенирование алкилгалогенидов.

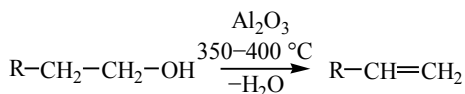




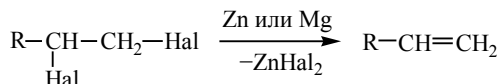
В.2. Кислотная дегидратация спиртов.



В.3. Каталитическая дегидратация спиртов.

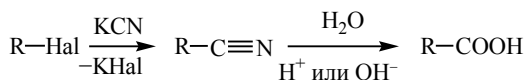


В.4. Отщепление галогенов от вицинальных дигалогенидов.



Г. Реакции замещения или присоединения, сопровождающиеся образованием новой углерод-углеродной связи

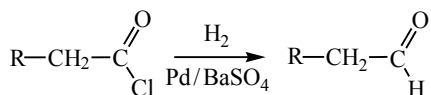
Г.1. Взаимодействие алкилгалогенидов с цианистым калием.



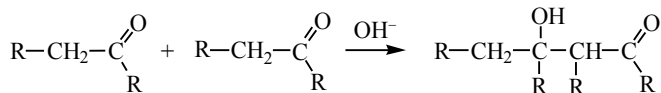
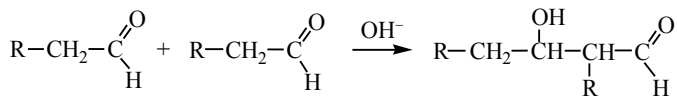
Г.2. Синтез Вюрца.



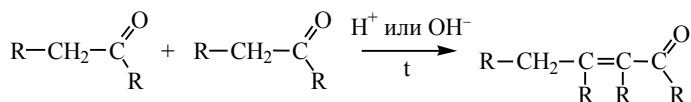
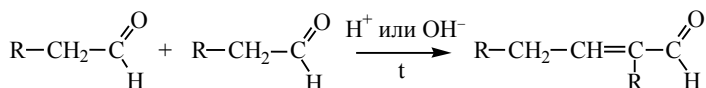
Г.3. Реакция Розенмунда.



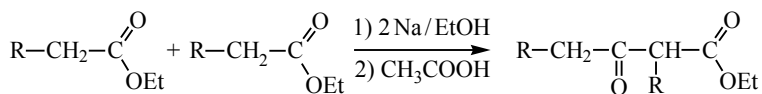
Г.4. Альдольная конденсация.



Г.5. Кротоновая конденсация.

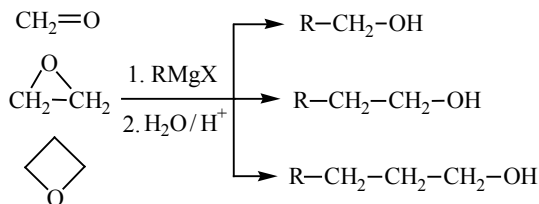


Г.6. Сложноэфирная конденсация Кляйзена.

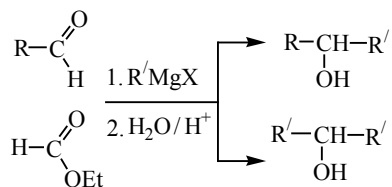


Г.7. Взаимодействие карбонильных соединений и окисей с реактивами Гриньяра.

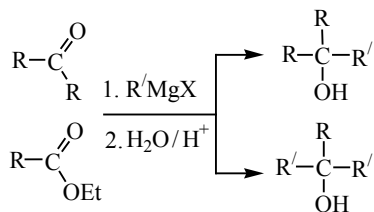
Получение первичных спиртов:



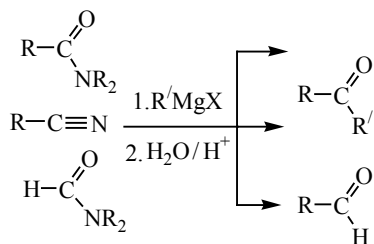
Получение вторичных спиртов:



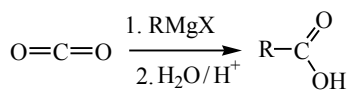
Получение третичных спиртов:



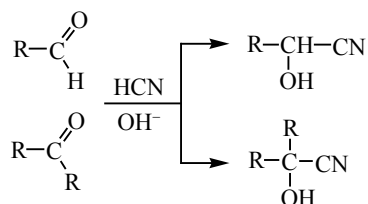
Г.8. Взаимодействие производных карбоновых кислот с реактивами Гриньяра.



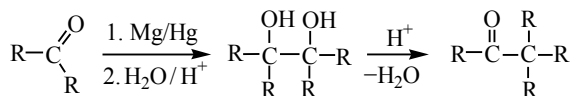
Г.9. Взаимодействие углекислого газа с реактивами Гриньяра.



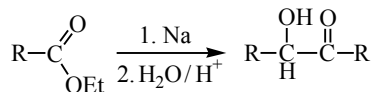
Г.10. Циангидринный синтез.



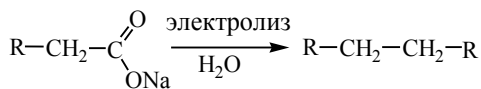
Г.11. Получение пинаконов и пинаколиновая перегруппировка.



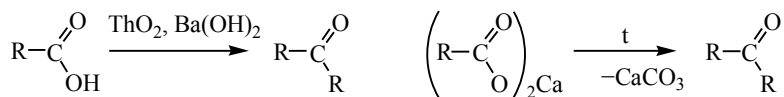
Г.12. Ацилоиновая конденсация.



Г.13. Электролиз солей карбоновых кислот (реакция Кольбе).

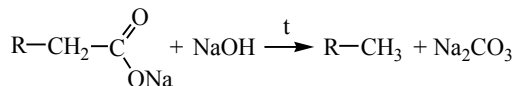


Г.14. Получение карбонильных соединений из карбоновых кислот и их солей.

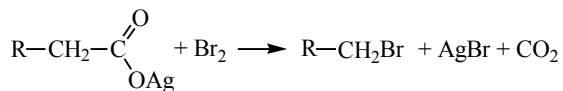


Д. Реакции, сопровождающиеся разрывом углерод-углеродной связи

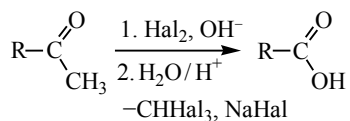
Д.1. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами (реакция Дюма).



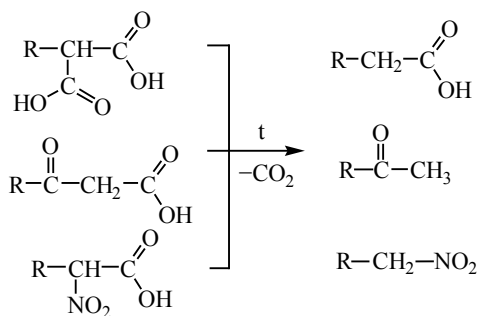
Д.2. Реакция Бородина – Хунсдикера.



Д.3. Галоформная реакция.

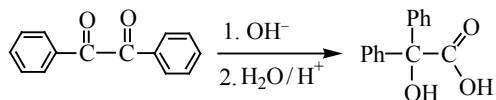


Д.4. Нагревание бифункциональных соединений.

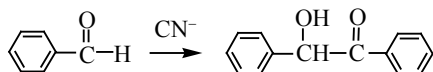


Е. Реакции, свойственные ароматическим карбо- и гетероциклическим соединениям

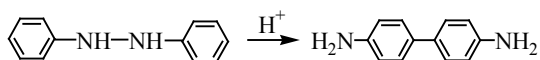
Е.1. Бензиловая перегруппировка.



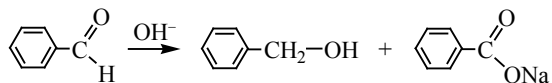
Е.2. Бензоиновая конденсация.



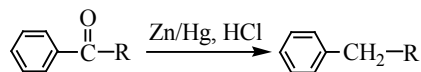
Е.3. Бензидиновая перегруппировка.



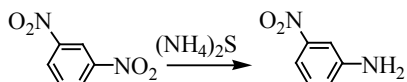
Е.4. Реакция Канниццаро.



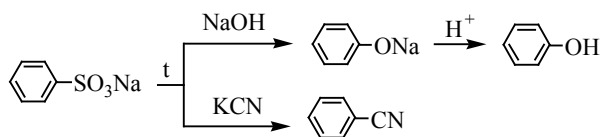
Е.5. Реакция Клеменсена.



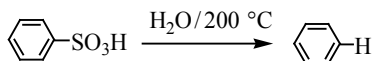
Е.6. Парциальное восстановление.



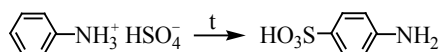
Е.7. Замещение сульфогруппы на гидроксильную и нитрильную.



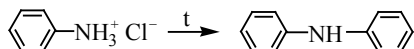
Е.8. Элиминирование сульфогруппы.



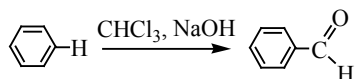
Е.9. Реакция «запекания».



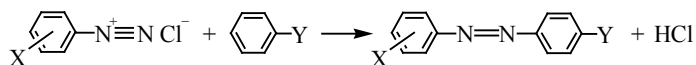
Е.10. Получение дифениламина.



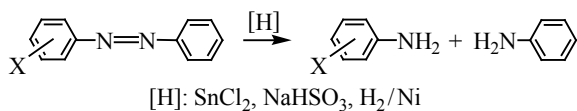
Е.11. Реакция Реймера – Тимана.



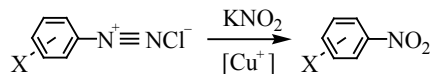
Е.12. Реакция азосочетания.



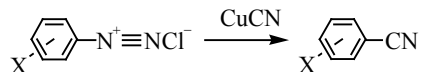
Е.13. Гидрогенолиз азогруппы.



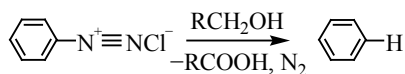
Е.14. Замена диазогруппы на нитрогруппу.



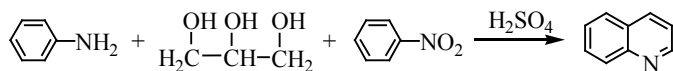
Е.15. Замена диазогруппы на нитрильную.



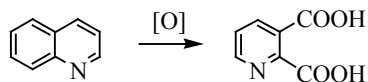
Е.16. Элиминирование диазогруппы.



Е.17. Синтез хинолина по Скраупу.



Е.18. Окисление хинолина.

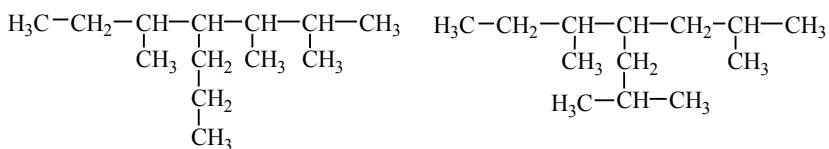


Легче окисляется бензольное кольцо.

2. ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

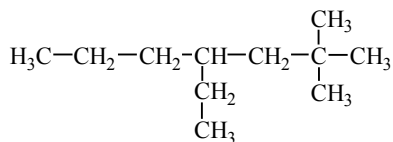
2.1. Насыщенные углеводороды (алканы)

1. Изобразите структурные формулы всех изомеров состава C_7H_{16} и назовите их по номенклатуре IUPAC.
2. Изобразите структурные формулы всех изомеров состава C_8H_{18} и назовите их по номенклатуре IUPAC.
3. Сколько можно изобразить структурных формул изомеров для углеводорода состава C_9H_{20} , содержащих не менее пяти метильных групп? Назовите их по номенклатуре IUPAC.
4. Изобразите структурные формулы всех изомеров состава $C_{11}H_{24}$, содержащих не менее пяти алкильных групп относительно главной цепи. Назовите их по номенклатуре IUPAC.
5. Сколько всего может существовать изомерных тетраметилгексанов? Назовите их по номенклатуре IUPAC.
6. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие углеводороды:

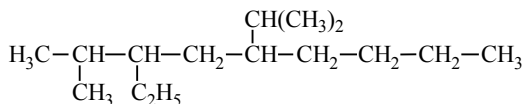


a

б

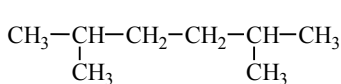


в

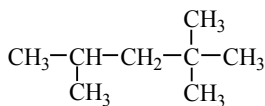


2

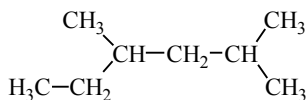
7. Назовите углеводороды по номенклатуре IUPAC и по рациональной (метановой) номенклатуре:



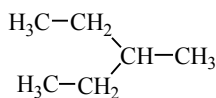
a



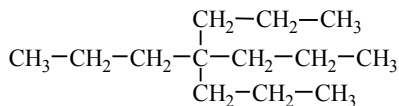
б



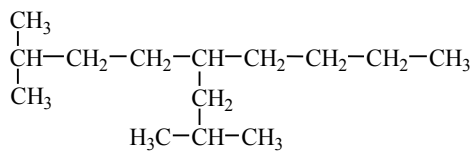
в



г



д



е

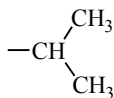
8. Укажите, правильно ли названы следующие соединения:

- 2-этилгептан;
- 2,2,4-триметилпентан;
- 2,5,6,6-тетраметил-5-этилоктан;
- 2-этилгексан;

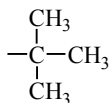
- д) 2,2,5-триметилгептан;
 е) 3-этилгептан;
 ж) 2-метил-3-изопропилпентан;
 з) 1-метил-3-этилнонан.

Если нет, дайте правильные названия.

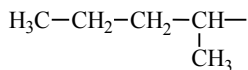
9. Изобразите структурные формулы следующих соединений:
 а) 4,4-диметил-7-этил-6-(2-метилпропил)ундекан;
 б) 2,5-диметил-4-этил-5-изопропилоктан;
 в) 6-(1-изопропилпентил)-5-пропилдодекан;
 г) 7-(1-метилбутил)-6-(2-метилбутил)тридекан.
10. Изобразите структурные формулы пентильных радикалов. Назовите их по номенклатуре IUPAC и тривиальной номенклатуре.
11. Изобразите структурные формулы *трет*-октильных радикалов, содержащих разветвление только у одного третичного атома углерода. Назовите их по номенклатуре IUPAC.
12. Дайте названия приведенным ниже радикалам по номенклатуре IUPAC:



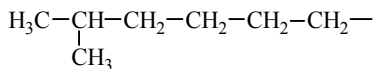
а



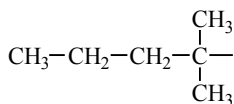
б



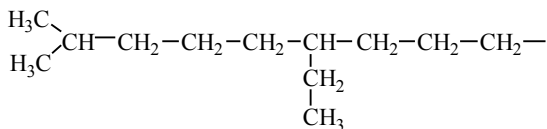
в



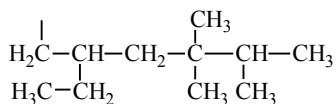
г



д

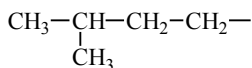


е

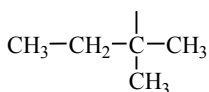


жс

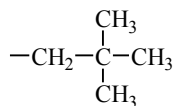
13. Приведите тривиальные названия следующих углеводородных радикалов:



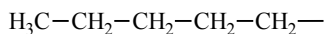
a



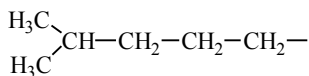
б



в



г

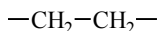


д

14. Дайте названия следующим двухвалентным углеводородным радикалам:



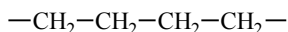
a



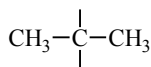
б



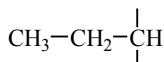
в



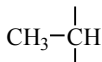
г



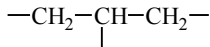
д



e



жс



з

15. Соль какой кислоты следует использовать в реакции Кольбе с целью получения 2,5-диметилгексана? Приведите механизм реакций, происходящих на аноде и на катоде.

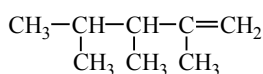
16. Укажите, какие продукты образуются по реакции Кольбе из солей а) фумаровой ($\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$) и б) левулиновой ($\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) кислот. Приведите механизмы этих реакций.
17. Укажите, какие йодпроизводные следует взять для получения по реакции Вюрца:
- а) 2,3-диметилбутана;
б) 3,4-диметилгексана.
18. Какие углеводороды получатся при действии металлического натрия на смесь 3-бром-3-метилпентана и 2-бромпропана?
19. Укажите, какие углеводороды получают при нагревании с твердым едким натрием следующих солей органических кислот:
- а) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COONa}$;
б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COONa}$.
20. Соли каких кислот следует взять для получения 2,5-диметилгексана по реакции Дюма?
21. Получите бутан и 2,2,4-триметилпентан каталитическим гидрированием соответствующих ненасыщенных углеводородов.
22. Укажите, какие предельные углеводороды можно получить при каталитическом гидрировании следующих углеводородов:
- а) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$;
б) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$.
23. Сравните реакционную способность атомов водорода в изопентане у первичного, вторичного и третичного атома углерода, если при свободнорадикальном хлорировании изопентана образовалась следующая смесь изомерных монохлорпроизводных: 30 % 1-хлор-2-метилбутана, 15 % 1-хлор-3-метилбутана, 33 % 2-хлор-3-метилбутана и 22 % 2-хлор-2-метилбутана.
24. Предскажите, каким будет процентное содержание изомеров хлорирования 2,2,4-триметилпентана. Относительная реакционная способность первичной, вторичной и третичной C–H связи – 1 : 4 : 5 соответственно.

25. Укажите, какое строение имеет углеводород C_8H_{18} , если:
- а) он может быть получен по реакции Вюрца из первичного галогеналкила в качестве единственного продукта;
 - б) при нитровании его по реакции Коновалова получается третичное нитропроизводное.
26. Укажите, какое строение имеет карбоновая кислота, обладающая следующими свойствами:
- а) при электролизе водного раствора ее натриевой соли получается углеводород $C_{10}H_{22}$;
 - б) при декарбоксилировании этой кислоты получается тетраметилметан.

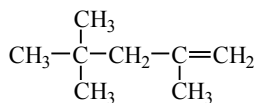
2.2. Алкены

27. Существует 13 изомерных гексенов C_6H_{12} (без учета геометрических изомеров). Изобразите структурные формулы всех этих изомеров и назовите их по номенклатуре IUPAC. Укажите, какие из них могут проявить геометрическую изомерию.
28. Изобразите структурные формулы перечисленных ниже алкенов и назовите их по номенклатуре IUPAC:
- а) изопропилэтилен;
 - б) *сим*-метилэтилэтилен;
 - в) *несим*-метилпропилэтилен;
 - г) *сим*-диизопропилэтилен;
 - д) *сим*-метилтретбутилэтилен;
 - е) *несим*-метилизопропилэтилен;
 - ж) винилпропилметан.
29. Укажите, правильно ли названы по номенклатуре IUPAC следующие углеводороды:
- а) 5-гексен;
 - б) 2-этил-2-бутен;
 - в) 2,3-диэтил-2-бутен;
 - г) 2,6-диметил-4-октен.

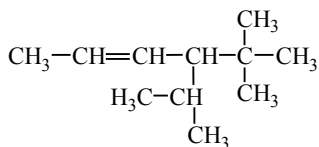
30. Назовите по рациональной номенклатуре и по номенклатуре IUPAC указанные ниже углеводороды:



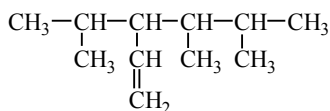
a



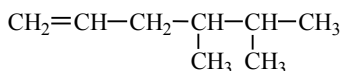
б



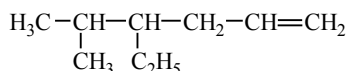
в



г



д



е

31. Изобразите структурные формулы соединений, которые могут образоваться при дегидрогалогенировании следующих алкилгалогенидов:

- 1-бромгексан;
- 2-бромгексан;
- 1-бром-2-метилпентан;
- 2-бром-2-метилпентан;
- 3-бром-2-метилпентан;
- 4-бром-2-метилпентан;
- 1-бром-4-метилпентан;
- 3-бром-2,3-диметилпентан.

Дайте этим соединениям названия по номенклатуре IUPAC.

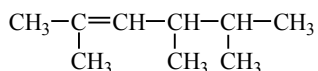
32. Изобразите структурные формулы соединений, которые могут образоваться при дегидратации следующих спиртов:

- 2,4-диметилпентанол-2;
- 2-метилгексанол-2;
- октанол-1;

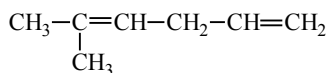
- г) триэтилкарбинол;
- д) диметилэтилкарбинол.

Дайте этим соединениям названия по номенклатуре IUPAC.

33. Укажите, какое строение имеет дихлорпроизводное, образующее при взаимодействии с цинком следующие алкены:
- а) триметилэтилен;
 - б) изопропилэтилен.
34. Для получения 2-метилпентена-3 следует взять 4-йод-2-метилпентан, но нельзя применять изомерное ему соединение, содержащее атом йода в положении 3. Объясните, почему.
35. Докажите строение углеводорода состава C_9H_{18} :



36. Изобразите структурные формулы продуктов избирательного присоединения 1 моля брома к 1-бромгексадиену-1,4 и 2-метилгексадиену-2,5.



Приведите механизмы этих реакций.

37. Изобразите стереохимические формулы соединений, образующихся при взаимодействии 1) фумаровой кислоты и 2) малеиновой кислоты со следующими реагентами:
- а) бром в тетрахлорэтано;
 - б) холодный разбавленный раствор перманганата калия;
 - в) водород на никелевом катализаторе;
 - г) бромистый водород.

Приведите механизмы этих реакций. Какие выделяемые обычными способами продукты указанных реакций будут оптически

активными, а какие – оптически неактивными? Какие из них можно расщепить на энантиомеры, а какие нельзя?

38. Изобразите стереохимические формулы с обозначением пар энантиомеров и мезоформ для продуктов реакции *цис*-пентена-2 со следующими реагентами:

- а) холодный щелочной раствор перманганата калия;
- б) бром в тетрахлорметане;
- в) бромистый водород;
- г) водород на никелевом катализаторе.

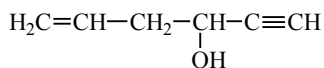
Приведите механизмы данных реакций. Какие продукты этих реакций, выделяемые обычными способами, будут оптически активны, а какие нет? Какие из них можно расщепить на энантиомеры?

39. Рассмотрите стереохимию реакции электрофильного присоединения на примере взаимодействия брома с *транс*-3-метилгексеном-3.

40. Определите строение соединения состава $C_5H_8Cl_2$, которое при нагревании с раствором поташа образует продукт состава C_5H_9ClO . При нагревании последнего со спиртовой щелочью образуются два изомерных соединения C_5H_8O , причем оба выделяют этан при воздействии C_2H_5MgBr . Одно из этих соединений при окислении дает щавелевую и пропионовую кислоты, а второе – угольную, щавелевую и уксусную.

41. Соединение **A** имеет молекулярную формулу C_6H_{12} . При озонлизе этого соединения в качестве единственного продукта образуется ацетон. Соединение **A** реагирует с бромноватистой кислотой с образованием продукта **Б**, который при действии этанольного раствора аммиака превращается в продукт **В**. Обработка продукта **В** азотистой кислотой дает продукт **Г**, который также можно получить при окислении соединения **A** надкислотой в промежуточный продукт **Д** с дальнейшей обработкой последнего минеральной кислотой. Какова структура соединения **A**? Составьте схему указанных путей превращения соединения **A** в продукт **Г**.

42. Карбоновая кислота **A** состава $C_5H_8O_2$ имеет два геометрических изомера: *цис*-изомер **A'** и *транс*-изомер **A''**. При гидрировании на платиновом катализаторе из каждого стереоизомера образуется рацемическая карбоновая кислота **B**, которая может быть расщеплена на энантиомеры: **B'** в (+)-форме и **B''** в (-)-форме. Из изомеров **A'** и **A''** при взаимодействии их с эквимольным количеством брома в тетрахлорметане (в темноте при 20° C) может быть синтезировано вещество **B**.
- а) Изобразите формулы **A'** и **A''**, а также проекционные формулы Фишера энантиомеров **B** (не принимая во внимание (+)- и (-)-конфигурацию).
 - б) Укажите, сколько стереоизомеров вещества **B** образуется при действии брома на смесь **A'** и **A''**.
 - в) Изобразите проекционные формулы Фишера и по одной проекционной формуле Ньюмена для всех стереоизомеров вещества **B**. Укажите, какие из них являются энантиомерами, а какие – диастереомерами.
43. Правовращающий 3-циклопентилбутен-1 обработали N-бромсукцинимидом. Какие получились продукты и каков механизм этой реакции? В чем заключаются стереохимические особенности этих продуктов?
44. Синтезируйте углеводород состава C_8H_{16} , если известно, что при озонировании получается смесь двух продуктов – C_3H_6O и $C_5H_{10}O$. Оксим первого продукта дает с уксусным ангидридом нитрил. Второй продукт реагирует с бисульфитом натрия, но не окисляется влажным оксидом серебра; при окислении этого продукта хромовой смесью образуются только уксусная кислота и следы муравьиной кислоты.
45. Исследуется соединение состава C_6H_8O , имеющее структурную формулу



Укажите, с помощью каких химических реакций можно подтвердить следующее:

- нормальное строение углеродной цепи;
- типы и положения кратных связей;
- наличие и положение гидроксильной группы.

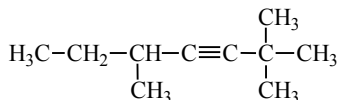
46. Изомерные углеводороды **А** и **Б**, выделенные из бензина, имеют следующие физические свойства и количественный состав:

Угле- водород	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	C, %	H, %	M, г/моль
А	68,6	-141	85,63	14,34	84
Б	67,9	-133	85,63	14,34	84

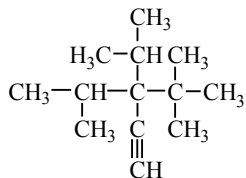
Как **А**, так и **Б** быстро обесцвечивают бром и раствор перманганата калия и при озонировании дают одинаковые продукты. Изобразите возможные структуры **А** и **Б**.

2.3. Алкины

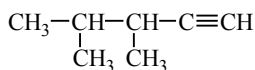
- Изобразите структурные формулы семи изомерных алкинов, имеющих состав C_6H_{10} . Назовите их по номенклатуре IUPAC и по рациональной номенклатуре.
- Изобразите структурные формулы алкинов состава C_7H_{12} , имеющих в главной цепи пять атомов углерода, и назовите их по номенклатуре IUPAC.
- Назовите по рациональной номенклатуре и по номенклатуре IUPAC следующие углеводороды:



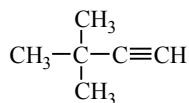
a



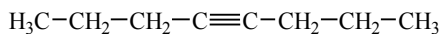
б



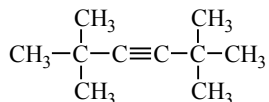
в



з

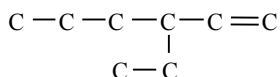


д

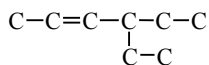


е

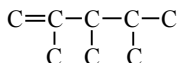
50. Изобразите структурные формулы соединений со следующими углеродными скелетами:



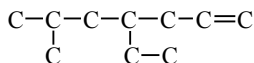
а



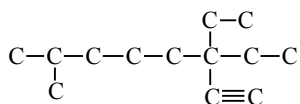
б



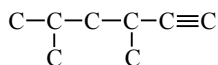
в



г



д



е

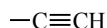
Используя названия непредельных радикалов, назовите эти соединения как производные метана и по номенклатуре IUPAC.

51. Укажите, правильно ли названы по номенклатуре IUPAC следующие соединения:

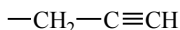
- 2-этилпентин-3;
- 2,5-диэтилгексин-3;
- 1-метилбутин-2;
- 2-пропилпентин-4;
- 1,4-диметилбутин-2;

- е) 2,2-диметилгексин-3;
- ж) 2-метил-5-этилгексин-3;
- з) 2-метилпентин-4;
- и) 3,5-диметилгексин-1.

52. Назовите по номенклатуре IUPAC приведенные ниже одновалентные радикалы:



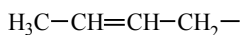
а



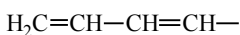
б



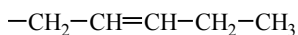
в



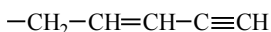
г



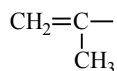
д



е



ж



з

53. Изобразите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов, образующихся при дегидрировании 2-метилпентана и 2,2-диметилгексана.

54. Укажите, какие углеводороды ацетиленового ряда могут быть получены из следующих соединений:

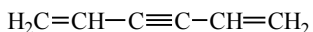
- а) 3,4-дибром-2,2-диметилпентан;
- б) 6,6-дихлор-2-метилгексан;
- в) 2,3-дихлор-2,4-диметилпентан;
- г) 3,4-дибром-2-метилбутан;
- д) 3,3-дихлорпентан;
- е) 1,1-дибромгептан.

Дайте названия алкинов по номенклатуре IUPAC.

55. Укажите, какие дихлорпроизводные следует использовать как исходные соединения для получения следующих углеводородов:

- а) третбутилацетилен;
- б) изопропилацетилен;
- в) метилацетилен.

56. Приведите два способа получения диизопропилацетилена из ацетиленида натрия. Объясните:
- а) почему вместе с алкином в этой реакции образуется побочное газообразное соединение, обесцвечивающее разбавленный раствор перманганата калия;
 - б) при синтезе третбутилацетилена из ацетиленида натрия образуется такой же побочный продукт. В каком случае его будет больше – при синтезе диизопропилацетилена или при синтезе третбутилацетилена?
 - в) приведите однозначный метод синтеза третбутилацетилена.
57. С помощью магниорганических соединений осуществите следующие превращения:
- а) этилацетилен $\rightarrow$ пентин-2-ол-1;
 - б) 1-бромбутин-2 $\rightarrow$ гексин-2;
 - в) ацетилен $\rightarrow$ тетроловая кислота ($\text{CH}_3\text{--C}\equiv\text{C--COOH}$);
 - г) 1-бромпропин-2 $\rightarrow$ гексадин-1,5.
58. Составьте уравнение реакции и приведите механизм взаимодействия винилацетилена с ацетоном. Назовите продукт реакции.
59. Составьте схему реакции взаимодействия винилацетилена с бромом. Приведите механизм реакции.
60. Докажите строение соединения C_6H_6 , отвечающего следующей структурной формуле:



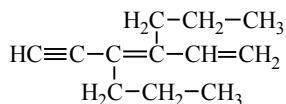
- Сравните доказательства строения соединения гексадиен-1,5-ина-3 с доказательством строения его изомеров: гексадиен-3,5-ин-1; гексадин-2,4; гексатетраен-1,2,4,5.
61. Укажите, какие соединения образуются при взаимодействии избытка ацетилена и глицерина. Одно из полученных соединений подвергните гидролизу в кислой среде. Приведите механизмы реакций.

62. Составьте схемы последовательных реакций этилацетилена с 2 молями бромноватистой кислоты. Приведите механизмы реакций.
63. Сравните конечные продукты следующих реакций:
- а) 1-пропин и HBr (свободнорадикальная реакция) и далее HBr (ионная реакция);
 - б) 1-пропин и HBr (ионная реакция) и далее HBr (свободнорадикальная реакция).
- Приведите механизмы реакций.
64. Определите строение соединения состава C_6H_{10} , если известно, что оно присоединяет четыре атома брома с образованием тетрабромидов и при действии аммиачного комплекса серебра образует темный осадок, причем исследуемый углеводород при окислении дает изовалерьяновую кислоту. Синтезируйте данное соединение.
65. Определите строение соединения состава C_5H_8 , если известно, что оно реагирует с аммиачным комплексом серебра и с металлическим натрием, а при нагревании со спиртовой щелочью до 200°C изомеризуется, причем полученный углеводород при окислении образует наряду с другими продуктами ацетон. Синтезируйте данное соединение.
66. Докажите строение углеводорода C_4H_6 и синтезируйте его, если известно, что он присоединяет четыре атома брома и не реагирует с аммиачным комплексом серебра. При кипячении с водой в присутствии солей двухвалентной ртути образуется кетон.
67. Акониловая кислота весьма распространена в растительном мире (она содержится, например, в сахарном тростнике, свекле). Строение этой кислоты было подтверждено синтетическим путем:
- малеиновая кислота + $\text{Br}_2 \rightarrow \text{A}$ ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}$)
 $\text{A} + \text{KOH}/\text{спирт} \rightarrow \text{B}$ ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$) + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}^+ \rightarrow \text{B}$ ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$)
 малоновый эфир + $\text{Na}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{Г}$ ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Na}$)
 $\text{B} + \text{Г} \rightarrow \text{Д}$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_8$) + $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow \text{Е}$ ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_8$)
 $\text{Е} + \text{нагрев} \rightarrow \text{акониловая кислота}$ ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$)
- Изобразите структуру акониловой кислоты и всех промежуточных соединений **A – E**.

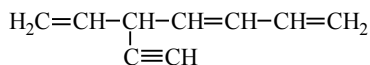
68. Определите строение соединения состава $C_4H_4O_2$, если известно, что оно плавится при $76\text{ }^\circ\text{C}$, в воде растворяется, со щелочью образует соль и не дает характерного осадка с аммиачным комплексом серебра; при нагревании этого соединения до $200\text{ }^\circ\text{C}$ выделяется углекислый газ и получается вещество, реагирующее с металлическим натрием и аммиачным комплексом серебра. Синтезируйте данное соединение.

2.4. Диены

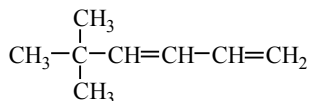
69. Назовите по номенклатуре IUPAC следующие соединения:



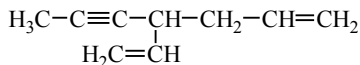
a



б



в



г

70. Назовите по номенклатуре IUPAC указанные ниже соединения и радикалы и изобразите их структурные формулы:

- изопропилэтилен;
- сим*-дитретбутилэтилен;
- тетраэтилэтилен;
- изопропилаллен;
- дивинил;
- диаллил;
- изопрен;
- диацетилен;
- диизопропенил;
- диизокротил;
- дивинилацетилен;
- дикротилметан.

71. Изобразите структурные формулы следующих соединений:
- а) 2,3-диметилбутадиен-1,3;
 - б) 3,4-диметилпентадиен-1,3;
 - в) 2,4-диметилгексадиен-2,4;
 - г) 2,3-диметилгексадиен-2,4.
- Назовите их как производные этилена.
72. Ответьте, правильно ли названы по номенклатуре IUPAC приведенные ниже соединения:
- а) 3-метилбутин-1;
 - б) 3,3-диметилбутин-1;
 - в) 4-метилпентин-1;
 - г) 2-метилбутадиен-2,3;
 - д) 3-метилгептин-5;
 - е) бутен-1-ин-3;
 - ж) 1,4-диметилпентадиен-1,4;
 - з) 3-этилбутин-1-ен-3;
 - и) 3-метилбутен-3-ин-1.
73. Изобразите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_5H_8 и назовите их. Отметьте углеводороды, которые могут существовать в виде геометрических изомеров, изобразите структурные формулы этих изомеров и назовите их.
74. Изобразите формулы следующих геометрических изомеров:
- а) *транс,транс*-3,5-октадиен;
 - б) *цис,цис*-3,5-октадиен (*s-цис*- и *s-транс*-конформации);
 - в) *транс,цис*-3,5-октадиен.
75. Укажите, сколько геометрических изомеров должно быть у каждого из перечисленных соединений:
- а) пентадиен-1,4;
 - б) пентадиен-1,3;
 - в) гексадиен-2,4.
- Изобразите формулы геометрических изомеров и назовите их.
76. Изобразите структурные формулы углеводородов, образующихся при воздействии металлического натрия на следующие галогенопроизводные:
- а) аллилхлорид;

- б) винилхлорид;
- в) 3-хлорпентен-1;
- г) винилбромид и 4-хлорбутен-1.

Назовите эти углеводороды.

- 77. Составьте схемы реакции дегидратации: а) 1,4-бутандиола; б) 2,3-диметил-2,3-бутандиола. Укажите условия, назовите продукты реакций.
- 78. Укажите, какие углеводороды получаются при действии спиртового раствора щелочи на следующие соединения:
 - а) 2,3-дибром-2-метилбутан;
 - б) 2,4-дихлорбутан;
 - в) 2,4-дибром-3-метилпентан;
 - г) 2,4-дибром-3,3-диметилпентан.
- 79. Предложите способ получения изопрена:
 - а) из изопентана;
 - б) из изобутилена и формальдегида;
 - в) из ацетилен.
- 80. Изобразите структурную формулу углеводорода состава C_5H_8 , если в результате реакции Гарриеса получают формальдегид, уксусный альдегид и глиоксаль ($O=CH-CH=O$). Составьте схему реакции.
- 81. Определите строение диенового углеводорода C_6H_{10} , если известно, что, присоединяя одну молекулу брома, он образует продукт $C_6H_{10}Br_2$, в результате озонолиза которого получается бромацетон. Составьте схемы реакций.
- 82. При окислении углеводорода C_8H_{14} образуются ацетон и щавелевая кислота. Каково строение этого углеводорода? Составьте схему реакции.
- 83. Приведите механизм реакции электрофильного присоединения к диенам на примере взаимодействия хлора с гексатриеном-1,3,5 (при соотношении 1 : 1).

84. Приведите механизм реакции свободнорадикального присоединения бромистого водорода (1 моль) к 1,3-бутадиену в присутствии перекиси бензоила.
85. Составьте схему реакции свободнорадикального присоединения на примере изопрена и бромистого водорода (1 моль). Приведите ее механизм.

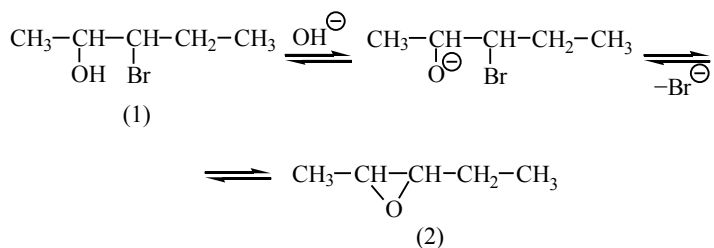
2.5. Галогенопроизводные

86. Укажите, сколько пространственных изомеров имеют:
- а) 2,3-дибромбутан;
 - б) 2,3-дибромпентан.
- Изобразите проекционные формулы энантиомеров, диастереомеров и *мезо*-форм.
87. Укажите, сколько оптически активных изомеров и *мезо*-форм соответствуют следующим соединениям:
- а) 1,2,3,4,5-пентахлорпентан;
 - б) 1,2,3,4-тетрахлорпентан.
- Изобразите их с помощью проекционных формул Фишера.
88. Определите строение соединения состава C_3H_5Br , если известно, что оно не реагирует с цианистым калием и аммиачным комплексом серебра, а под воздействием бромистого водорода превращается в 2,2-дибромпропан.
89. Определите строение соединения состава C_4H_7Cl , не реагирующего с цианистым калием. При нагревании данного соединения со спиртовой щелочью образуется углеводород состава C_4H_6 , который не реагирует с аммиачным комплексом серебра, а при каталитическом восстановлении дает *n*-бутан. Синтезируйте это соединение.
90. Определите строение соединения состава $C_5H_8Cl_2$, образующего при нагревании с раствором поташа продукт состава C_5H_9ClO . При нагревании последнего со спиртовой щелочью получают два изомерных соединения C_5H_8O , причем оба выделяют этан при действии этилмагнийбромида. Одно из этих

соединений при окислении дает щавелевую и пропионовую кислоты, а второе – угольную, щавелевую и уксусную.

91. Осуществите превращение 1,3-дихлорпропана в пентандиол-1,5.
92. Синтезируйте изопропилуксусную кислоту исходя из йодистого изопропила и пользуясь только цианистым калием и неорганическими реагентами.
93. Составьте схемы реакций и приведите механизмы образования всех продуктов, которые могут быть получены при реакции вторбутилхлорида с раствором едкого калия в этаноле.
94. Карбкатион, возникающий при реакции как α,α -, так и γ,γ -диметилаллилхлорида, реагирует с водой, образуя смесь α,α - и γ,γ -диметилаллиловых спиртов. Преобладание какого спирта можно ожидать в условиях термодинамического (или кинетического) контроля?
95. Какой хлорид каждой из приведенных ниже пар должен легче терять хлор-анион, образуя карбкатион? Дайте объяснения.
 - а) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$;
 - б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$ и $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$.
96. Рассмотрите стереохимию реакции E2 на примере взаимодействия 2-бромпентана со спиртовым раствором КОН. Какой из возможных изомеров образуется?
97. Рассмотрите стереохимию реакции отщепления брома от *трео*-2,3-дибромпентана. Какой изомер пентена-2 при этом образуется?
98. Рассмотрите стереохимию реакции дебромирования *эритро*-2,3-дибромпентана. Какой изомер пентена-2 при этом образуется?
99. Изобразите все возможные заторможенные конформации для каждого пространственного изомера 2,3-дибромбутана и структурные формулы алкенов, которые могут образоваться при *транс*-E2-отщеплении 1 моля бромистого водорода под воздействием OH^- -ионов.

100. При воздействии на бромгидрин 1 щелочи происходит образование окиси 2:



Какой изомер 2 (*цис*- или *транс*-) образуется из *эритро*-1? Из *трео*-1?

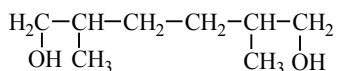
2.6. Спирты

101. Изобразите структурные формулы всех изомеров спиртов состава $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ и назовите их по карбинольной номенклатуре и по номенклатуре IUPAC.
102. Сколько изомерных спиртов состава $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ содержат асимметрический атом углерода?
103. Укажите все изомерные вторичные и третичные спирты состава $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$. Назовите их по карбинольной номенклатуре и по номенклатуре IUPAC.
104. Изобразите структурные формулы всех изомерных третичных спиртов состава $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$ и назовите их.
105. Сколько может существовать третичных спиртов состава $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$, если радикалы, связанные с карбинольным атомом углерода, имеют не менее двух атомов углерода каждый?
106. Синтезируйте пропиловый, изопропиловый спирты и все изомеры спиртов состава $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, используя в качестве исходных соединений метиловый спирт и неорганические реагенты.
107. Получите триметилкарбинол из изопропилкарбинола.
108. Получите оптически активный бутиловый спирт.

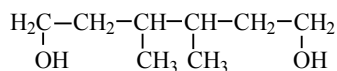
109. Получите все оптически активные амиловые спирты с помощью магниорганических соединений.
110. Определите строение соединения состава $C_5H_{10}O$ и синтезируйте его. Известно, что это соединение реагирует с уксусным ангидридом с образованием $CH_3CO_2C_5H_9$ и с металлическим натрием, а также обесцвечивает раствор перманганата калия. При озонировании получается смесь уксусного и α -оксипропионового альдегидов.
111. Определите строение соединения состава $C_5H_{10}O$ и синтезируйте его. При воздействии метилмагнийиодида данное соединение выделяет метан, а с бромом образует продукт $C_5H_{10}OBr_2$. При озонировании получается (помимо другого продукта) продукт $C_4H_8O_2$, реагирующий с гидроксиламином и бисульфитом натрия. Аналогичный продукт ($C_4H_8O_2$) получается при уплотнении уксусного альдегида.
112. Определите строение соединения состава $C_6H_{12}O$ и синтезируйте его. Известно, что это соединение не обладает асимметрическим атомом углерода, реагирует с металлическим натрием, образуя водород, а с бромом дает продукт состава $C_6H_{12}OBr_2$. При энергичном окислении последнего наряду с другими веществами образуются кетон C_3H_6O и кислота $C_3H_4O_2Br_2$.
113. Изобразите структурные формулы изомерных гликолей состава $C_5H_{10}(OH)_2$ и назовите их.
114. Укажите число первично-вторичных гликолей состава $C_7H_{16}O_2$.
115. Синтезируйте этилизопропилкарбинол и получите из карбинола гликоль, который при воздействии серной кислоты дает исключительно кетон изостроения.
116. Определите строение соединения состава $C_5H_{12}O_2$. Известно, что это соединение растворимо в воде и образует с уксусным ангидридом не растворимый в воде продукт состава $C_9H_{16}O_4$; при окислении переходит в продукт $C_5H_8O_4$, при нагревании выделяющий углекислый газ и превращающийся

в $C_4H_8O_2$ – вещество неприятного запаха, при окислении хромовой смесью дающее соединение $C_4H_8O_3$. Обработкой последнего щелочью и перегонкой продукта с избытком NaOH можно получить изопропиловый спирт.

117. Перейдите от 3-метил-1-йодбутана к гликолю α -ряда с тем же количеством углеродных атомов, дающему с разбавленной серной кислотой только кетон.
118. Синтезируйте 2,3,3-триметилбутандиол-1,2 с помощью неорганических реагентов, соединения с одним атомом углерода, ацетона и этилового спирта.
119. При помощи каких реакций можно отличить изомерные диолы, формулы которых приведены ниже?



a



б

120. Приведите механизм пинаколиновой перегруппировки пропандиола-1,2. Какой продукт будет получаться преимущественно?
121. Приведите механизм пинаколиновой перегруппировки 2-метилпропандиола-1,2. Какой продукт будет получаться преимущественно?
122. Докажите строение бутантриола-1,2,4 и синтезируйте его исходя из муравьиного альдегида, йодистого аллила и неорганических реагентов.
123. Из ацетилена и неорганических реагентов синтезируйте пропантриол-1,2,3.
124. Изобразите стереохимические формулы эритрита (1,2,3,4-тетраоксибутана). Используйте проекционные формулы Фишера.
125. Для составления парфюмерных композиций используют соединение **К**, обладающее запахом цветов. Его синтез осуществляется по следующей схеме:

ацетилен + формальдегид (изб.) + ацетиленид никеля $\rightarrow$
 $\rightarrow \text{А} (\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)$.

$\text{А} + \text{H}_2/\text{Ni}$ (изб.) $\rightarrow \text{Б} (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)$

$\text{Б} + \text{H}^+ \rightarrow \text{В} (\text{C}_4\text{H}_6)$

$\text{В} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Г} (\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2)$

$\text{Г} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Д} (\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4)$

$\text{Д} + \text{NaOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (150-160\text{ }^\circ\text{C}) \rightarrow \text{Е} (\text{C}_4\text{H}_2)$

$\text{Е} + \text{ацетон (изб.)} + \text{Na} \rightarrow \text{Ж} (\text{дииндиол}, \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2)$

$\text{Ж} + \text{H}_2/\text{Ni} \rightarrow \text{З} (\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2)$

$\text{З} + \text{H}^+ \rightarrow \text{И} (\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O})$

$\text{И} + \text{H}_2/\text{Ni} \rightarrow \text{К} (\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O})$

Изобразите структурные формулы соединения **К** и всех промежуточных соединений и назовите их.

126. Синтезируйте соединение **З** по следующей схеме:

уксусная кислота + $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{А} (\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Ca})$

$\text{А} + \text{нагрев} \rightarrow \text{Б} (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$

$\text{Б} + \text{Mg}/\text{I}_2 \rightarrow \text{В} (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2)$

$\text{В} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Г} (\text{C}_6\text{H}_{10})$

$\text{Г} + \text{Zn}/\text{HCl} \rightarrow \text{Д} (\text{C}_6\text{H}_{12})$

$\text{Д} + \text{O}_2/\text{Ag} \rightarrow \text{Е} (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})$

$\text{Е} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ж} (\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON})$

$\text{Ж} + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{В} (\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2)$

$\text{В} + \text{H}^+ \rightarrow \text{З} (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})$

Изобразите структурные формулы соединения **З** и всех промежуточных соединений и назовите их.

127. Синтезируйте соединение **Ж** по следующей схеме:

этанол + $\text{Br}_2/\text{P} \rightarrow \text{А} (\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}) + \text{Mg}/\text{эфир} \rightarrow \text{Б} (\text{C}_2\text{H}_5\text{BrMg})$

этанол + $\text{O}_2/\text{Cu} \rightarrow \text{В} (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$

$\text{Б} + \text{В} \rightarrow \text{Г} (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$

$\text{Г} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Д} (\text{C}_4\text{H}_8)$

$\text{Д} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{Е} (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)$

$\text{Е} + \text{ацетон}/\text{H}^+ \rightarrow \text{Ж} (\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2)$

Изобразите структурные формулы соединения **Ж** и всех промежуточных соединений и назовите их.

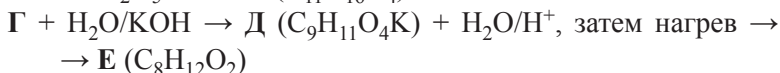
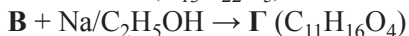
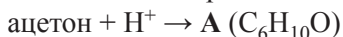
2.7. Простые эфиры

128. Определите строение соединения состава $C_5H_{12}O$ и синтезируйте его. Известно, что это соединение не реагирует с металлическим натрием, кипит при $54\text{ }^{\circ}\text{C}$, при действии йодисто-водородной кислоты при охлаждении получается йодпроизводное с температурой кипения $72,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ и оптически неактивный спирт с температурой кипения $82\text{ }^{\circ}\text{C}$, который при окислении дает кетон.
129. Определите строение соединения состава $C_7H_{16}O$ и синтезируйте его, если известно, что проба с металлическим натрием и CH_3MgI дает отрицательный результат, при действии йодисто-водородной кислоты в избытке получают два йодида, по анализу и молекулярной массе соответствующие соединениям C_2H_5I и $C_5H_{11}I$. При омылении $C_5H_{11}I$ получается амил-овый спирт, который при энергичном окислении дает сначала кетон, а потом CH_3COOH и CH_3CH_2COOH .
130. Определите строение соединения состава $C_{10}H_{22}O$, если известно, что оно не реагирует ни с металлическим натрием, ни с йодистым метилмагнием. С избытком йодисто-водородной кислоты получают два йодида, по анализу и молекулярной массе соответствующие составам C_3H_7I ($T_{\text{кип}} = 89\text{ }^{\circ}\text{C}$) и $C_7H_{15}I$. Йодистый гептил при омылении образует спирт, исчерпывающее окисление которого вначале дает кетон, а затем муравьиную, уксусную, пропионовую, масляную и изомасляную кислоты.
131. Определите строение соединения состава $C_5H_{12}O$, если известно, что с йодистым этилмагнием оно не реагирует, а при нагревании с йодистым водородом образует йодид с температурой кипения $42,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ и оптически деятельный спирт.
132. Определите строение соединения состава $C_6H_{14}O$, не реагирующего с бромистым этилмагнием и растворяющегося в крепкой серной кислоте. При разбавлении такого раствора водой и отгонке получается продукт, при окислении превращающийся в ацетон.

133. Определите строение соединения состава $C_8H_{18}O$, не растворимого в воде, но растворяющегося в концентрированной серной кислоте. При разбавлении такого раствора водой можно отогнать жидкость, при фракционировании разделяющаяся на две части. Одна (состава C_3H_8O) кипит при $97,8^\circ C$, другая (состава $C_5H_{12}O$) реагирует с металлическим натрием, окисляется в кислоту $C_5H_{10}O_2$ и кипит при температуре, превышающей температуры кипения всех амиловых спиртов.

2.8. Карбонильные соединения (альдегиды, кетоны)

134. Назовите соединения **А**, **Б**, **В**, **Г** и **Д**, которые участвуют в приведенных ниже реакциях:



Установите структуру соединения **Е** и назовите его.

135. Взяв в качестве исходного вещества бисульфитное производное масляного альдегида, подействуйте на него последовательно раствором соды, пятихлористым фосфором, избытком спиртового раствора KOH , водой в присутствии катализатора $HgSO_4 + H_2SO_4$. Составьте схемы превращений.
136. Определите строение органического соединения состава $C_7H_{12}O_2$ и синтезируйте его. Известно, что это соединение представляет собой жидкость приятного запаха; с бромной водой не реагирует, с хлорным железом дает интенсивное красное окрашивание и реагирует с двумя молекулами фенилгидразина. При нагревании исследуемого соединения с разбавленной щелочью выделяются ацетат натрия и вещество $C_5H_{10}O$. Последнее дает с гидроксиламином оксим, который

при взаимодействии с уксусным ангидридом образует эфир оксима. При окислении $C_5H_{10}O$ бихроматом калия образуются исключительно уксусная и пропионовая кислоты.

137. Молекулярная формула соединения **A** – $C_{10}H_{16}O$. При его обработке разбавленной щелочью образуются продукты **B** и **В**, каждый из которых может давать циангидрин. При окислении продукта **В** фелинговой жидкостью образуется уксусная кислота. Восстановительный озонлиз продукта **B** позволяет получить продукты **Г** и **Д**. Продукт **Г** дает положительную йодоформную реакцию, причем образуется также уксусная кислота. При восстановлении продукта **Д** получается диол **Е**, содержащий как первичную, так и вторичную гидроксигруппу. Каковы возможные структуры соединения **A**?

138. Цитраль – душистое вещество с запахом лимона, применяющееся в парфюмерии и пищевой промышленности. Выделяется из лемонграссового масла. В промышленности цитраль получают синтетическим путем по следующей схеме:

ацетилен + амид натрия $\rightarrow$ **A** (C_2HNa)

A + ацетон $\rightarrow$ **B** (C_5H_8O) + $H_2/Ni \rightarrow$ **В** ($C_5H_{10}O$)

В + $PBr_3 \rightarrow$ **Г** (C_5H_9Br) + аллильная перегруппировка $\rightarrow$ **Д** (C_5H_9Br)

ацетоуксусный эфир + $Na/C_2H_5OH \rightarrow$ **Е** ($C_6H_9O_3Na$)

Д + **Е** $\rightarrow$ **Ж** ($C_{11}H_{18}O_3$) + $H_2O/KOH \rightarrow$ **З** ($C_9H_{13}O_3K$)

З + $H_2O/H^+ \rightarrow$ **И** ($C_9H_{14}O_3$) + нагрев $\rightarrow$ **К** ($C_8H_{14}O$)

К + $Zn/BrCH_2COOC_2H_5$, затем $H_2O/H^+ \rightarrow$ **Л** ($C_{12}H_{22}O_3$)

Л + нагрев $\rightarrow$ **М** ($C_{12}H_{20}O_2$) + $H_2O/H^+ \rightarrow$ **Н** ($C_{10}H_{16}O_2$)

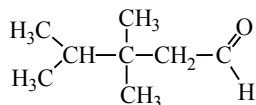
Н + $PCl_3 \rightarrow$ **О** ($C_{10}H_{15}OCl$) + $H_2/Ni \rightarrow$ цитраль ($C_{10}H_{16}O$)

Изобразите структуру цитраля и всех промежуточных соединений.

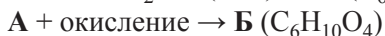
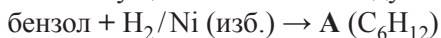
139. Определите строение кристаллического соединения состава $C_7H_{15}ON$, при нагревании с разбавленными кислотами переходящего в продукт $C_7H_{14}O$, который не присоединяет бром, не выделяет газа с этилмагнийбромидом, а при окислении образует уксусную кислоту и кислоту $C_5H_{10}O_2$. Если кислоту $C_5H_{10}O_2$ превратить в альдегид и на полученный альдегид

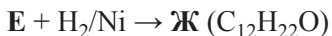
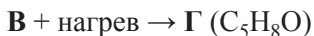
подействовать слабым раствором щелочи, то образования продуктов альдольной конденсации не происходит. Синтезируйте соединение $C_7H_{15}ON$. Приведите механизм превращения $C_7H_{15}ON$ в $C_7H_{14}O$ при нагревании со слабыми кислотами.

140. Как доказать строение альдегида состава $C_8H_{16}O$, имеющего приведенную ниже структурную формулу?



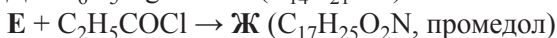
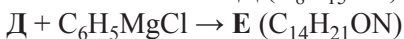
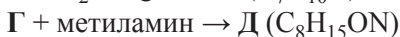
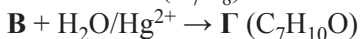
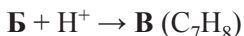
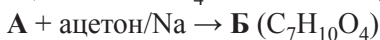
141. Определите строение соединения состава $C_6H_{10}O_2$. Оно присоединяет бром, с хлористым ацетилом образует продукт состава $C_8H_{12}O_3$, а с семикарбазидом – продукт состава $C_7H_{13}O_2N_3$. Получающийся при воздействии озона озонид дает при гидролизе муравьиный альдегид и продукт состава $C_5H_8O_3$, образующий с избытком фенилгидразина ярко-желтые кристаллы состава $C_{17}H_{20}ON_4$. При окислении продукт $C_5H_8O_3$ переходит в $C_4H_6O_4$ – вещество, выделяющее при температуре выше 100°C углекислый газ и образующее пропионовую кислоту.
142. Определите строение соединения состава $C_6H_{14}N_2O$, превращающегося при нагревании с подкисленной водой в продукт состава $C_6H_{13}NO$, который при воздействии азотистой кислоты переходит в продукт состава $C_6H_{12}O_2$. Последний дает сложный эфир с хлористым ацетилом, фенилгидразон – с фенилгидразином. Окисление продукта $C_6H_{12}O_2$ приводит к получению ацетона и молочной кислоты.
143. Душистым компонентом некоторых парфюмерных изделий служит соединение **Ж** (прожасмон, или флерамон). Оно обладает жасминово-фруктовым запахом. Синтез данного соединения осуществляется по следующей схеме:





Изобразите структурные формулы соединения **Ж** и всех промежуточных соединений и назовите их.

144. При травмах и различных заболеваниях, сопровождающихся болевыми ощущениями, в качестве анальгетика применяется промедол (назовем его соединением **Ж**). Его синтез осуществляется по следующей схеме:



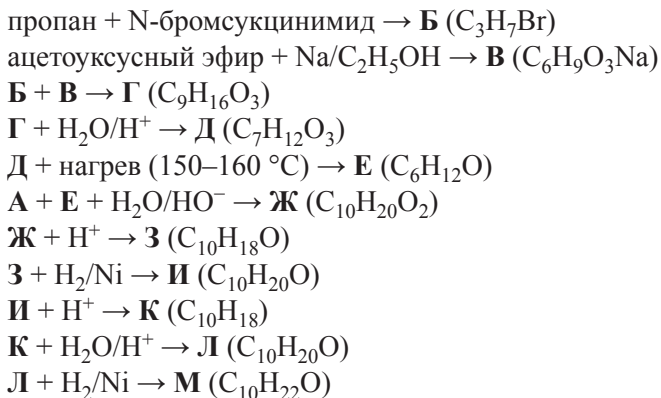
Изобразите структурные формулы соединения **Ж** и всех промежуточных соединений и назовите их.

145. Определите строение соединения состава $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ и синтезируйте его. Известно, что данное соединение:

- образует с фенилгидразином фенилгидразон;
- при комнатной температуре с гидроксидом натрия и йодом выделяет йодоформ;
- переходит при нагревании с йодисто-водородной кислотой при 150–200 °С в *n*-валерьяновую кислоту;
- окисляется разбавленной азотной кислотой в двух направлениях: а) в уксусную и малоновую кислоты; б) в янтарную и угольную кислоты;
- при электролизе солей исследуемого соединения образуется 1,4-диацетилбутан.

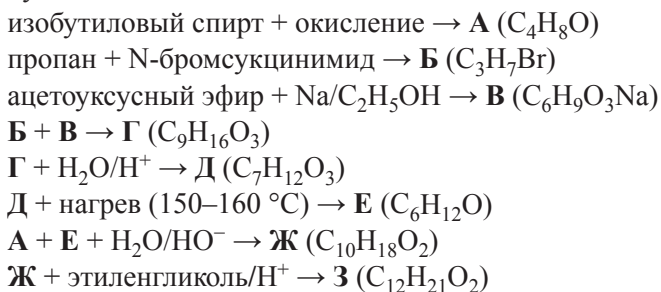
146. Для составления парфюмерных композиций с цветочным запахом используют соединение **М**. Его синтез осуществляется по следующей схеме:





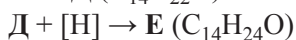
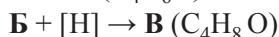
Изобразите структурные формулы соединения **М** и всех промежуточных соединений и назовите их.

147. Определите строение соединения состава $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. Известно, что при нагревании его с аммиачным комплексом серебра происходит реакция серебряного зеркала, а при взаимодействии с метилмагниййодидом выделяется метан. Исследуемое соединение не изменяется при воздействии на него слабых оснований или кислот, но может быть получено при нагревании соединения состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ со слабыми основаниями.
148. Отдушкой для мыла и продуктов косметической и бытовой химии служит соединение **З** (альниталь), обладающее древесно-ирисовым запахом. Его синтез осуществляется по следующей схеме:

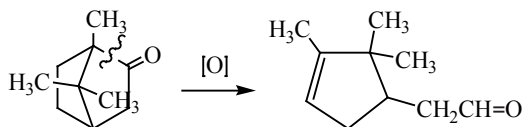


Изобразите структурные формулы соединения **З** и всех промежуточных соединений и назовите их.

149. Соединение **Е** (сандранол, бангланол) обладает сильным сандаловым запахом. Его применяют в качестве отдушки для мыла, моющих и косметических средств, а также в парфюмерных изделиях. Синтез данного соединения осуществляется по следующей схеме:



Камфолоновый альдегид получается при окислении камфоры:

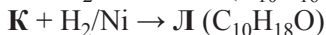
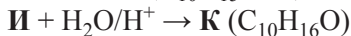
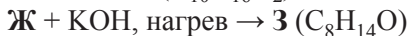
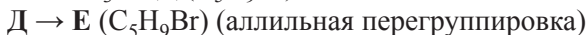
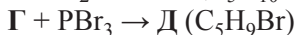
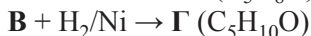
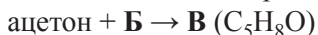


Изобразите структурные формулы соединения **Е** и всех промежуточных соединений и назовите их.

150. Определите строение соединения состава $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ и синтезируйте его. Данное соединение представляет собой бесцветную жидкость, не дает цветной реакции с хлоридом железа, а с избытком фенилгидразина образует продукт состава $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2$. При нагревании исследуемого соединения с разбавленной серной кислотой образуются уксусная кислота и соединение состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, причем последнее при окислении дает почти чистую уксусную кислоту.

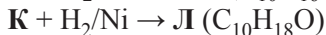
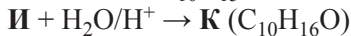
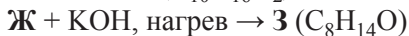
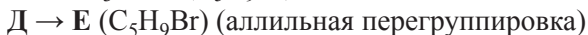
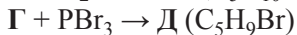
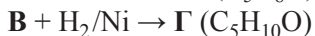
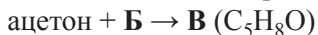
151. Соединение **Л** обладает запахом ландыша и содержится в лавандовом, бергамотовом и кориандровом эфирных маслах. Соединения **М** и **М'** обладают запахом розы и присутствуют в розовом, иланг-иланговом и бергамотовом эфирных маслах. Соединение **Н** определяет основной фон аромата в лимонах и содержится в лимонграссовом и лимонном эфирных маслах.

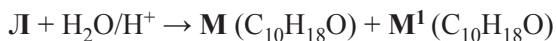
Синтез этих соединений осуществляется по следующей схеме:



Изобразите структурные формулы соединений **Л**, **М**, **М¹** и **Н** и всех промежуточных соединений и назовите их по номенклатуре IUPAC.

152. Соединение **Н** обладает запахом розы и применяется в пищевой промышленности. Его выделяют из гераниевого и розового масел, в которых оно содержится в количестве 40–50 %. Синтез этого соединения осуществляется по следующей схеме:





Изобразите структурные формулы соединения **Н** и всех промежуточных соединений и назовите их.

153. Определите строение соединения состава $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$, если оно:

- присоединяет два атома брома;
- с фенилгидразином образует фенилгидразон состава $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_5$;
- при нагревании с разбавленной соляной кислотой дает продукт состава $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$, реагирующий с поташом;
- с аммиачным комплексом серебра переходит в продукт состава $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$;
- с озоном образует глиоксаль и продукт состава $\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_2$, дающий с аммиачным комплексом серебра соединение $\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_3$; при нагревании последнего с разбавленной соляной кислотой образуются угольный ангидрид и пировиноградная кислота.

154. Эквимолекулярная смесь формальдегида и триметилацетальдегида (каждое из этих соединений способно к автоконденсации по реакции Канницаро) нагревается с раствором едкого натрия. Изобразите уравнения всех сочетаний, возможных при реакции Канницаро в данных условиях. Как будет преимущественно реагировать формальдегид, имеющийся в избытке, – восстанавливать или окислять триметилацетальдегид?

155. Метилэтилкетон галогенируется в присутствии кислого катализатора преимущественно в этильной части молекулы, а в присутствии щелочного катализатора – по метильной группе. Дайте этому объяснение.

156. Определите строение соединения состава $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$. Данное соединение имеет маслянистую консистенцию и желтый цвет, не присоединяет бром, с избытком фенилгидразина образует оозон состава $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4$. Под влиянием щелочи соединение $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ легко вступает в реакцию конденсации

с образованием циклического соединения состава $C_{12}H_{16}O_2$ желтого цвета. При окислении соединения $C_6H_{10}O_2$ получаются уксусная и масляная кислоты. Синтезируйте соединение $C_6H_{10}O_2$ исходя из метилбутилкетона.

157. Определите строение соединения состава $C_8H_{14}O_2$. Оно не присоединяет бром, не реагирует с металлическим натрием, не изменяется под воздействием разбавленных кислот. При взаимодействии с аммиаком переходит в продукт состава $C_8H_{13}N$, не обладающий основными свойствами. При окислении исследуемого соединения образуется почти чистая уксусная кислота.

158. Определите строение бесцветного и остропахнувшего жидкого соединения состава $C_4H_6O_2$ и синтезируйте его. Данное соединение реагирует с кислым раствором сернисто-кислого натрия и вступает с аммиачным комплексом серебра в реакцию серебряного зеркала. При нагревании с водоотнимающими средствами (P_2O_5 или $ZnCl_2$) дает продукт состава C_4H_4O .

159. Синтезируйте соединение **Ж** по следующей схеме:

масляная кислота + $Br_2/P \rightarrow A$ ($C_4H_7O_2Br$)

$A + NaOH \rightarrow B$ ($C_4H_6O_2NaBr$)

$B + NaNO_2 \rightarrow V$ ($C_4H_6O_4NNa$)

$V + H_2O/H^+ \rightarrow \Gamma$ ($C_4H_7O_4N$)

$\Gamma + \text{нагрев}/150^\circ C \rightarrow D$ ($C_3H_7O_2N$)

$D + \text{пропаналь}/HO^- \rightarrow E$ ($C_6H_{13}O_3N$)

$E + \text{пропаналь}/HO^- \rightarrow \text{Ж}$ ($C_9H_{19}O_4N$)

Изобразите структурные формулы соединения **Ж** и всех промежуточных соединений и назовите их.

160. Синтезируйте соединение **Ж** по следующей схеме:

этанол + $O_2/Cu \rightarrow A$ (C_2H_4O)

этанол + $Br_2/P \rightarrow B$ (C_2H_5Br) + $Mg/\text{эфир} \rightarrow V$ (C_2H_5MgBr)

$A + V \rightarrow \Gamma$ ($C_4H_{10}O$)

$\Gamma + O_2/Cu \rightarrow D$ (C_4H_8O)

$D + HNO_2 \rightarrow E$ ($C_4H_7O_2N$)

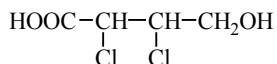
Е + гидроксилламин $\rightarrow$ **Ж** ($C_4H_9O_2N$, диметилглиоксим, реактив Чугаева)

Изобразите структурные формулы соединения **Ж** и всех промежуточных соединений и назовите их.

161. Изобразите структурные формулы изомеров предельного ряда состава $C_6H_{12}O$.

2.9. Карбоновые кислоты

162. Изобразите оптические изомеры соединения



Какое количество стереоизомеров будет соответствовать дикарбоновой кислоте, образующейся при окислении этого соединения?

163. Структура камфороновой кислоты (продукта расщепления камфоры) была установлена на основании следующего синтеза:

натрацетоуксусный эфир + $CH_3I \rightarrow A$ ($C_7H_{12}O_3$)

A + C_2H_5ONa , затем $CH_3I \rightarrow B$ ($C_8H_{14}O_3$)

B + этилбромацетат + Zn , затем $H_2O \rightarrow B$ ($C_{12}H_{22}O_5$)

B + PCl_5 , затем $KCN \rightarrow \Gamma$ ($C_{13}H_{21}O_4N$)

Γ + H_2O/H^+ , нагрев $\rightarrow$ камфороновая кислота ($C_9H_{14}O_6$)

Какова структура камфороновой кислоты и всех промежуточных соединений?

164. Определите строение соединения состава $C_{12}H_{22}O_3$ и синтезируйте его. Данное соединение разлагается водой, спиртом и аммиаком. В реакции с аммиаком получают два продукта: один состава $C_6H_{12}O_2$, другой – состава $C_6H_{13}ON$ со слабоосновными свойствами, причем углеводородный скелет у обоих продуктов одинаков. При воздействии на $C_6H_{13}ON$ бромной щелочи выделяется углекислый газ и получается вещество, которое после обработки азотистой кислотой дает вторичный спирт. Строение этого спирта устанавливается по

продуктам его окисления, одним из которых является уксусная кислота, а другим – простейший кетон.

165. Докажите строение соединения состава $C_{11}H_{22}O_2$ и синтезируйте его. Это соединение в реакции с аммиаком дает амид, при обработке спиртовой щелочью образует этиловый спирт и продукт состава $C_9H_{18}O_2$. Последний обладает кислыми свойствами и, реагируя с PCl_5 , дает вещество формулы $C_9H_{17}OCl$, легко разлагаемое водой. Продукт $C_9H_{18}O_2$ может быть приготовлен синтезом с помощью ацетоуксусного эфира и вторичного бромистого гексила, имеющего наибольшее количество боковых цепей.
166. При гидролизе касторового масла получается кислота состава $C_{18}H_{34}O_3$. Эта кислота реагирует с хлористым ацетилом (образуя продукт состава $C_{20}H_{36}O_4$), присоединяет бром; при восстановлении (сначала йодистым водородом, а затем цинком и уксусной кислотой) дает стеариновую кислоту; присоединяет озон. При окислении продуктов разложения озонида получаются две кислоты – $C_9H_{16}O_4$ и $C_9H_{18}O_3$. Первая кислота представляет собой твердое вещество с температурой плавления $106\text{ }^{\circ}C$ и дает с этиловым спиртом сложный эфир состава $C_{13}H_{24}O_4$; вторая кислота ($C_9H_{18}O_3$) при нагревании выделяет воду и образует непредельную кислоту, продуктами окисления которой являются щавелевая и энантовая кислоты. Изобразите структуру исходной кислоты и всех промежуточных соединений.
167. Дикарбоновая кислота **A** ($C_9H_{14}O_4$), в молекуле которой карбоксильные группы максимально удалены друг от друга, обесцвечивает бромную воду. При обработке кислоты **A** хромовой смесью образуются кислоты **B** и **C**. Соль кислоты **B** не способна присоединять циановодород в присутствии основания. При нагревании кислота **B** легко теряет воду и превращается в вещество **D** ($C_4H_4O_3$), сходное по строению с продуктом окисления бензола кислородом в присутствии пентаоксида ванадия при $500\text{ }^{\circ}C$. Соль кислоты **C** в присутствии основания

может присоединять циановодород с образованием вещества **Е**, но не дает реакции серебряного зеркала. Определите строение веществ **А** – **Е** и составьте уравнения всех упомянутых реакций, а также изобразите формулы изомеров продукта, образующегося в реакции между кислотой **А** и бромом. Предложите простейшую гипотетическую модификацию структуры этого продукта, приводящую к уменьшению числа изомеров.

168. Изобразите структуру соединения **Ж** состава $C_7H_{12}O_2$ и назовите его. Данное соединение получено в результате следующих синтезов:

глутаровая кислота + $C_2H_5OH/H^+ \rightarrow A (C_9H_{16}O_4)$

$A + Na/C_2H_5OH \rightarrow [B (C_9H_{15}O_4Na)] + \text{этилацетат} \rightarrow B (C_{11}H_{18}O_5)$

$B + H_2O/H^+ \rightarrow \Gamma (C_7H_{10}O_5) + \text{нагрев} \rightarrow D (C_6H_{10}O_3)$

$D + CH_3MgI$, затем $H_2O/H^+ \rightarrow E (C_7H_{14}O_3)$

$E + \text{нагрев} \rightarrow \text{Ж} (C_7H_{12}O_2)$

Изобразите структурные формулы всех промежуточных соединений.

169. Определите строение представляющего собой густой сироп соединения состава $C_4H_8O_3$ и синтезируйте его. Это соединение дает с этиловым спиртом сложный эфир состава $C_6H_{12}O_3$ (реагирующий с метилмагниййодидом с выделением метана); при нагревании разлагается на воду и продукт состава $C_4H_6O_2$. Последний присоединяет бром, а при окислении дает уксусную кислоту.

170. Докажите строение соединения состава $C_{10}H_{18}O_3$ и синтезируйте его. Данное соединение под воздействием водной щелочи с последующим подкислением дает два продукта: $C_5H_{12}O$ (**А**) и $C_5H_{10}O_2$ (**Б**). Продукт **А**, окисляясь, переходит в продукт $C_5H_{10}O$ (**В**), который с аммиачным комплексом серебра дает реакцию серебряного зеркала и образует продукт **Б**. Продукт **В** реагирует с гидроксиламином, а затем с отщеплением воды образует нитрил изовалерьяновой кислоты.

171. Изобразите структурную формулу соединения **И** состава $C_6H_{10}O_2$ и назовите его. Данное соединение получено в результате следующих превращений:

глутаровая кислота + $C_2H_5OH/H^+ \rightarrow A (C_9H_{16}O_4)$

$A + Na/C_2H_5OH \rightarrow [B (C_9H_{15}O_4Na)] + \text{этилацетат} \rightarrow B (C_{11}H_{18}O_5)$

$B + H_2O/H^+ \rightarrow \Gamma (C_7H_{10}O_5)$

$\Gamma + \text{нагрев} \rightarrow D (C_6H_{10}O_3)$

$D + H_2/Ni \rightarrow E (C_6H_{12}O_3)$

$E + HBr \rightarrow \text{Ж} (C_6H_{11}O_2Br)$

$\text{Ж} + NaOH \text{ разбавленная} \rightarrow Z (C_6H_{10}O_2NaBr)$



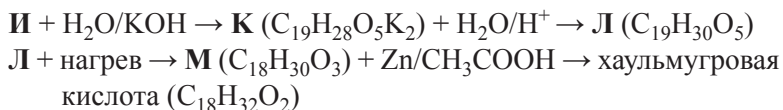
$E + \text{нагрев} \rightarrow \text{И} (C_6H_{10}O_2)$

Изобразите структурные формулы всех промежуточных соединений.

172. Докажите строение соединения состава $C_8H_{16}O_2$ и синтезируйте его. Данное соединение реагирует с этиловым спиртом в присутствии хлористого водорода, образуя продукт состава $C_{10}H_{20}O_2$. Последний под воздействием спиртовой щелочи может быть опять переведен в исходное соединение. Кроме того, соединение $C_8H_{16}O_2$ может быть получено омылением нитрила, приготовленного последовательной обработкой вторичного гептилового спирта сначала бромистым водородом, а затем цианистым калием. Гептиловый же спирт при окислении дает кетон, состоящий из трех атомов углерода, и кислоту, идентичную продукту окисления изобутилового спирта.

173. Докажите строение соединения состава $C_5H_{10}O_2$ и синтезируйте его. Известно, что это соединение легко растворяется в щелочах и реагирует с PCl_5 , образуя продукт состава C_5H_9OCl . Будучи подвергнуто окислению, исследуемое соединение дает продукт состава $C_5H_{10}O_3$, реагирующий с бромистым водородом с образованием $C_5H_9BrO_2$. При сухой перегонке соединения $C_5H_{10}O_2$ со щелочью получается углеводород нормального строения.

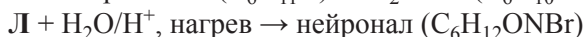
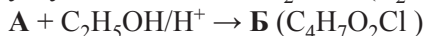
174. Докажите строение соединения состава $C_6H_{12}O$ и синтезируйте его. Известно, что данное соединение при окислении превращается в продукт состава $C_6H_{12}O_2$, показывающий кислую реакцию. При взаимодействии $C_6H_{12}O_2$ с карбонатом кальция и сухой перегонке полученного продукта с ацетатом кальция образовалось соединение, давшее после окисления вещество $C_5H_{10}O_2$. Это вещество обработали карбонатом кальция и перегнали с ацетатом кальция, а итоговый продукт окислили. При последней реакции образовалась изомасляная кислота.
175. Докажите строение соединения состава $C_7H_{14}O_2$ и синтезируйте его. Известно, что данное соединение растворяется в щелочах и может быть получено из вещества состава $C_6H_{14}O$, реагирующего с металлическим натрием с выделением водорода. При окислении вещества $C_6H_{14}O$ в качестве промежуточного продукта образуется кетон состава $C_6H_{12}O$. При дальнейшем окислении этого кетона получают преимущественно ацетон и пропионовую кислоту.
176. Получите диацетилянтарный эфир. Какие соединения образуются при действии на него: а) кислоты; б) основания?
177. Синтезируйте из угля, воды и неорганических реагентов энантиомерную кислоту, не используя магниорганические соединения.
178. Хаульмугровая кислота применяется (в виде различных препаратов) для лечения проказы. Глицерид этой кислоты содержится в хаульмугровом масле, выделяемом из семян тропических растений вида *Hydnocarpus*. Синтез хаульмугровой кислоты осуществлен в 1927 г. по следующей схеме:
- ундециленовая кислота + $HBr/перекись \rightarrow A (C_{11}H_{21}O_2Br)$
 $A + KCN \rightarrow B (C_{12}H_{21}O_2N)$
 $B + PCl_5 \rightarrow B (C_{12}H_{20}OCIN)$
 ацетоуксусный эфир + $Na/C_2H_5OH \rightarrow G (C_6H_9O_3Na)$
 $B + G \rightarrow D (C_{18}H_{29}O_4N) + Na/C_2H_5OH \rightarrow E (C_{18}H_{28}O_4NNa)$
 циклопентен + N-бромсукцинимид $\rightarrow Z (C_5H_7Br)$
 $E + Z \rightarrow 3 (C_{23}H_{35}O_4N) + H_2O/H^+ \rightarrow И (C_{23}H_{36}O_6)$



Изобразите структурные формулы хаульмугровой кислоты и всех промежуточных соединений.

179. Определите строение соединения состава $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{K}$. При воздействии на его водный раствор минеральной кислоты выделяется масло состава $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, образующее со щелочью продукт состава $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{K}$. При перегонке $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{K}$ с KOH получается жидкость состава $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, при легком окислении переходящая в вещество состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, а при более энергичном – в уксусную кислоту и жидкость состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$; последняя при дальнейшем окислении дает уксусную кислоту с небольшой примесью пропионовой и муравьиной кислот. Соединение $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{K}$ может существовать в виде восьми оптических изомеров. Изобразите их.

180. Изобразите структурные формулы всех промежуточных соединений в синтезе нейронала – снотворного лекарственного препарата:

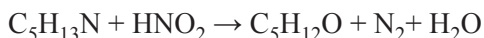


Изобразите структурную формулу нейронала и дайте ему систематическое название.

181. Определите строение соединения состава $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$. Исследуемое соединение образует при нагревании со спиртом продукт состава $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, а при взаимодействии с едким натрием – продукт состава $\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_2$. При перегонке последнего с едким натром образуется C_5H_{10} – углеводород, присоединяющий

бром и дающий при озонировании (и обработке озонида водой) ацетон и уксусный альдегид. Соединение $C_6H_{10}O_2$ геометрических изомеров не имеет; оно присоединяет два атома брома, и полученный продукт $C_6H_{10}O_2Br_2$ легко теряет молекулу бромистого водорода, превращаясь в вещество состава $C_6H_9O_2Br$, растворимое в щелочи с образованием $C_6H_{10}O_3BrNa$.

182. Определите строение кристаллического соединения состава C_2H_5NO , имеющего температуру плавления $82^\circ C$. При действии на исследуемое соединение брома образуется продукт состава C_2H_4NOBr , который под влиянием водного раствора едкого калия расщепляется с образованием бромистого калия, угольного ангидрида и вещества состава CH_5N . Последнее под действием азотистой кислоты превращается в соединение CH_4O , которое способно с металлическим натрием дать производное CH_3NaO , разлагаемое водой на едкий натр и CH_4O .
183. Определите строение кристаллического соединения состава $C_6H_8O_4$, имеющего температуру плавления $194^\circ C$. Исследуемое соединение с этиловым спиртом образует сложный эфир состава $C_{10}H_{16}O_4$, присоединяет водород, бромистый водород и озон (продуктом разложения озонида является пировиноградная кислота). Раствор перманганата калия дает соединение состава $C_6H_{10}O_6$, которое нельзя разделить на оптически активные изомеры.
184. Докажите строение соединения состава $C_7H_{15}ON$. Известно, что при нагревании с водой оно образует аммиак и сложный эфир состава $C_5H_9O_2C_2H_5$. Кроме того, его можно получить присоединением этилового спирта в присутствии хлористого водорода к веществу C_5H_9N . Последнее при восстановлении образует соединение $C_5H_{13}N$, которое при взаимодействии с азотистой кислотой по реакции

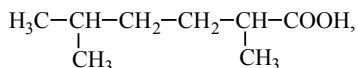


дает соединение $C_5H_{12}O$. Последнее вступает в реакцию с металлическим натрием, выделяя водород, и при окислении превращается в 2-метилбутановую кислоту.

185. Докажите строение соединения состава $C_4H_9Cl_2N$. Это соединение можно получить путем воздействия пятихлористого фосфора на продукт состава $C_6H_{13}NO$. Последний, в свою очередь, легко гидролизуется водой с образованием соединений C_2H_7N и $C_4H_8O_2$. Первое соединение (C_2H_7N) образует с азотистой кислотой нитрозоамин и далее с пероксидом водорода двухзамещенный гидроксиламин; второе соединение ($C_4H_8O_2$) представляет по своему строению конечный продукт окисления изобутилового спирта.
186. Определите строение соединения состава $C_7H_{10}O_4$, обладающего асимметрическим атомом углерода. Это соединение реагирует с водным раствором щелочи с образованием кислых и средних солей и обесцвечивается при приливании бромной воды. При нагревании оно переходит в продукт $C_7H_8O_3$, при озонировании дает помимо другого продукта глиоксальевую кислоту.
187. Докажите строение соединения состава $C_8H_{15}OCl$ и синтезируйте его. Известно, что данное соединение «дымит» на воздухе и легко реагирует с водой, выделяя хлористый водород и образуя продукт состава $C_8H_{16}O_2$. Последний показывает кислую реакцию, растворяется в щелочах, вступает в реакцию со спиртом в присутствии небольшого количества концентрированной серной кислоты и может быть синтезирован с помощью малонового эфира, бромистого изобутила и других веществ, выбор которых обусловлен ходом реакции.
188. Определите строение соединения состава $C_8H_{16}O_2$. Это соединение обладает неприятным запахом, трудно растворимо в воде, с индикатором показывает кислую реакцию; вращает плоскость поляризованного света; при перегонке с гидроксидом натрия образует углеводород состава C_7H_{16} (также оптически активный, имеющий лишь одну боковую цепь). При нагревании со спиртом соединение $C_8H_{16}O_2$ переходит в продукт состава $C_{10}H_{20}O_2$, который можно натрием и спиртом восстановить и получить вещество $C_8H_{18}O$. Это вещество

оптически активно, но если его обработать трехйодистым фосфором, а полученное соединение – йодистым метилом и натрием, то получится углеводород состава C_9H_{20} , уже оптически неактивный.

189. Докажите строение соединения состава $C_8H_{16}O_2$, если известно, что оно является кислотой структурной формулы

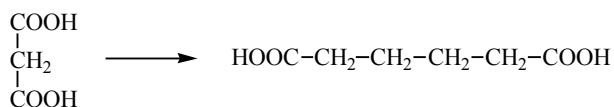


и покажите, как синтезировать эту кислоту из легкодоступных реагентов.

190. Получите без побочных продуктов из пропионового альдегида соединение состава $C_6H_{11}ClO_2$, дающее при омылении вещество $C_6H_{12}O_3$, переходящее при нагревании в вещество $C_6H_{10}O_2$. Если последнее озонировать, образуются пировиноградная кислота и пропионовый альдегид.
191. Определите строение кристаллического соединения состава $C_6H_{10}O_4$ с температурой плавления $96^\circ C$ и синтезируйте его. Известно, что водный раствор данного соединения окрашивает лакмусовую бумагу в красный цвет; с этиловым спиртом в присутствии соляной кислоты из этого соединения получается продукт состава $C_{10}H_{18}O_4$, реагирующий с этилатом натрия; при нагревании в пределах $160-180^\circ C$ исследуемое соединение разлагается на углекислоту и одноосновную кислоту, натриевая соль которой при сухой перегонке с едким калием дает *n*-бутан.
192. Изобразите теоретически возможные стереоизомеры тетраксидипиновой кислоты. Какие из них являются оптически активными, а какие нет? При выполнении задания используйте проекционные формулы Фишера.
193. Определите строение соединения состава $C_7H_{10}O_4$ с температурой плавления $91-93^\circ C$, если известно, что с метиловым спиртом оно дает сложный эфир состава $C_9H_{14}O_4$, со щелочами дает соли, при нагревании до $160^\circ C$ разлагается

с выделением воды и образованием ангидрида $C_7H_8O_3$. При осторожном окислении исследуемого соединения раствором перманганата калия получается продукт, который можно разделить на оптически деятельные изомеры. При электролизе солей образуется жидкость состава C_5H_8 , реагирующая с аммиачным комплексом серебра и окисляющаяся до изомаляной и угольной кислот.

194. Осуществите следующее превращение, используя процесс электролиза:

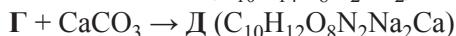
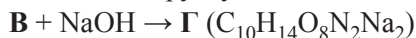
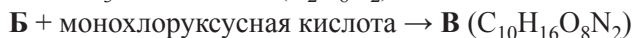
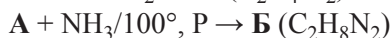
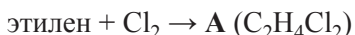


195. Докажите строение соединения состава $C_7H_{14}O_2$ и синтезируйте его. Известно, что данное соединение растворяется в щелочах, может быть получено из соединения состава $C_6H_{14}O$, реагирующего с металлическим натрием с выделением водорода. При окислении $C_6H_{14}O$ в качестве промежуточного продукта образуется кетон формулы $C_6H_{12}O$. При дальнейшем окислении этого кетона образуются преимущественно ацетон и пропионовая кислота.
196. Приведите механизм взаимодействия этилацетата с диэтилоксалатом в присутствии этилата натрия.
197. Определите строение соединения состава $C_6H_9O_3Cl$, обладающего резким запахом и переходящего при выдерживании с водой в соединение состава $C_6H_{10}O_4$. При кипячении полученной смеси образуется соединение состава $C_4H_6O_4$. Оно, в отличие от предыдущих, в воде растворяется, а при нагревании в сухом виде перегоняется, переходя при этом в соединение состава $C_4H_4O_3$. При взаимодействии $C_4H_4O_3$ с аммиаком образуется соединение состава $C_4H_5O_2N$, которое с этилатом натрия дает продукт $C_4H_4O_2NNa$. Последний при взаимодействии с этилхлорацетатом образует вещество $C_8H_{11}O_4N$,

дающее при кислот гидролизе соединение $C_2H_5O_3N$. Изобразите структурную формулу соединения $C_2H_5O_3N$.

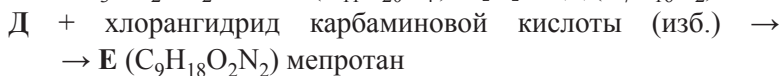
198. Соединение состава $C_7H_{14}O_2$ реагирует со щелочью с образованием соли, прокаливании этой соли с едким натром дает углеводород C_6H_{14} , который можно получить также электролизом соли изомасляной кислоты. При воздействии брома (в присутствии фосфора) исследуемое соединение дает вещество $C_7H_{13}BrO_2$. Определите строение соединения $C_7H_{14}O_2$.

199. ЭДТА (соединение **В**) является сильным хелатирующим агентом и используется в виде трилона **Б** (соединения **Г**) для уменьшения жесткости воды, как антикоагулянт крови, пищевой антиокислитель и консервант. Соединения **Г** и **Д** используются в производстве маргаринов, фруктово-ягодных соков (в них лучше сохраняется витамин С), при консервации рыбы, грибов, картофеля (защищают его от потемнения), крабов и креветок. Синтез соединения **В** осуществляется по следующей схеме:



Изобразите структурные формулы соединений **В**, **Г** и **Д** и всех промежуточных соединений и назовите их.

200. Мепротан применяется при лечении нервно-психических заболеваний. Его синтез осуществляется по следующей схеме:



Изобразите структурные формулы мепротана и всех промежуточных соединений и назовите их.

201. Синтезируйте соединения **Ж** и **З** по следующей схеме:
 адипиновая кислота + C_2H_5OH (изб.)/ H^+ → **А** ($C_{10}H_{18}O_4$)
А + Na/C_2H_5OH → **Б** ($C_{10}H_{17}O_4Na$)
Б → **В** ($C_8H_{12}O_3$) (конденсация Дикмана)
В + Na/C_2H_5OH → **Г** ($C_8H_{11}O_3Na$)
Г + C_2H_5Br → **Д** ($C_{10}H_{16}O_3$)
Д + H_2O/H^+ (кетонное расщепление) → **Е** ($C_7H_{12}O$)
Е + окисление, правило Попова → **Ж** ($C_7H_{12}O_3$) + **З** ($C_7H_{12}O_4$)
 Изобразите структурные формулы соединений **Ж** и **З** и всех промежуточных соединений и назовите их.

202. Синтезируйте соединение **З** по следующей схеме:
 этилацетат + Br_2 → **А** ($C_4H_7O_2Br$)
А + KCN → **Б** ($C_5H_7O_2N$)
Б + H_2O/H^+ → **В** ($C_3H_4O_4$)
В + C_2H_5OH (изб.)/ H^+ → **Г** ($C_7H_{12}O_4$)
Г + Na/C_2H_5OH → **Д** ($C_7H_{11}O_4Na$)
Д + I_2 → **Е** ($C_{14}H_{12}O_8$)
Е + Br_2 → **Ж** ($C_{14}H_{10}O_8Br_2$)
Ж + Zn (пыль) → **З** ($C_{14}H_{20}O_8$)
 Изобразите структурные формулы соединения **З** и всех промежуточных соединений и назовите их.

203. Синтезируйте соединение **З** по следующей схеме:
 уксусная кислота + Cl_2/P → **А** ($C_2H_3O_2Cl$)
А + KOH → **Б** ($C_2H_2O_2ClK$)
Б + KCN → **В** ($C_3H_2O_2NK$)
В + H_2O/H^+ → **Г** ($C_3H_4O_4$)
Г + C_2H_5OH (изб.)/ H^+ → **Д** ($C_7H_{12}O_4$)
Д + ацетон/пиперидин → **Е** ($C_{10}H_{16}O_4$)
 (конденсация Кневенагеля)
Е + H_2O/H^+ → **Ж** ($C_6H_8O_4$)
Ж + нагрев → **З** ($C_5H_8O_2$)
 Изобразите структурные формулы соединения **З** и всех промежуточных соединений и назовите их.

2.10. Нитросоединения

204. Определите строение соединения состава $C_5H_{11}O_2N$ и синтезируйте его. Это соединение является жидкостью с температурой кипения $180^\circ C$, не вращает плоскость поляризованного света, не реагирует с кислотами, но растворяется в щелочах. При взаимодействии с азотистой кислотой образует масло бирюзового цвета.
205. Осуществите превращение 1-нитропропана в 1-нитробутан через нитрил.
206. Имеется соединение состава $C_5H_9NO_4$. Это соединение обладает следующими свойствами:
- растворяется в щелочах;
 - с метиловым спиртом образует при нагревании тоже растворимое в щелочи соединение $C_6H_{11}NO_4$, очень легко дающее с бромом не растворимое в щелочи соединение $C_6H_{10}NO_4Br$;
 - восстанавливается в соединение $C_5H_{11}NO_2$, растворимое и в щелочах, и кислотах.

При обработке соединения $C_5H_{11}NO_2$ азотистой кислотой получается соединение $C_5H_{10}O_3$, почти полностью переходящее при окислении в уксусную и малоновую кислоты. Определите строение всех приведенных выше соединений и назовите их.

207. Имеется соединение (жидкость) состава $C_5H_{11}O_2N$. Это соединение обладает следующими свойствами:
- не изменяется при нагревании с кислотами;
 - растворяется в щелочах;
 - не вращает плоскость поляризованного света;
 - реагирует с азотистой кислотой, давая соединение состава $C_5H_{10}N_2O_3$, растворяющееся в щелочах с образованием растворов ярко-красного цвета;
 - при восстановлении образует соединение $C_5H_{13}N$. При взаимодействии последнего с азотистой кислотой получается

спирт состава $C_5H_{12}O$, который, будучи нагрет в запаянной трубке с йодистым водородом, дает изопентан.

Определите строение всех приведенных выше соединений и назовите их.

208. Установите строение соединения состава $C_5H_{11}O_2N$ с температурой кипения $150\text{ }^{\circ}C$. Это соединение обладает следующими свойствами:

- не растворяется ни в кислотах, ни в щелочах;
- с бромом и с азотистой кислотой не реагирует;
- при восстановлении атомарным водородом образует соединение состава $C_5H_{13}N$, из которого при помощи первой реакции Гофмана и обработки влажным оксидом серебра получается четвертичное аммониевое основание, распадающееся на триметиламин и триметилэтилен.

209. Установите строение соединения состава $C_8H_{17}O_2N$, имеющего следующую структурную формулу:



210. Определите строение соединения состава $C_3H_6O_2NNa$. Это соединение растворимо в воде, а при подкислении выделяет маслообразный продукт состава $C_3H_7O_2N$. Последний образует с азотистой кислотой вещество $C_3H_6O_3N_2$, растворяющееся в щелочах с красным окрашиванием. Исходным соединением для синтеза может служить пропиловый спирт.

211. Определите строение соединения состава $C_7H_{15}O_2N$. Это соединение обладает следующими свойствами:

- не изменяется при нагревании с водными кислотами, но растворяется в водных щелочах;
- при воздействии азотистой кислоты превращается в бирюзовое масло, не растворимое в воде;
- при восстановлении дает продукт $C_7H_{17}N$, который при воздействии азотистой кислоты превращается в продукт $C_7H_{16}O$; при окислении последнего получают только масляная и пропионовая кислоты.

212. Определите строение соединения $C_6H_{13}O_2N$. Это соединение не изменяется при нагревании с кислотами; не растворяется в щелочах; дает при восстановлении соединение $C_6H_{15}N$, которое с избытком йодистого метила образует продукт $C_9H_{22}NI$. Из последнего при обработке влажным оксидом серебра и последующей сухой перегонке получают вещество состава C_3H_9N и тетраметилэтилен.

2.11. Амины

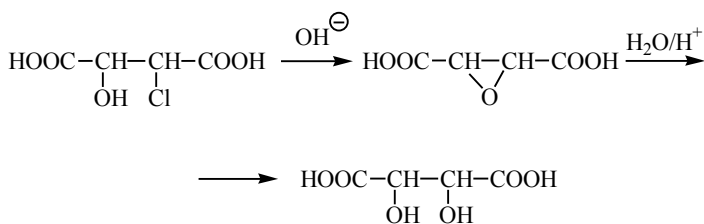
213. Изобразите изомерные амины состава $C_5H_{13}N$.
214. Синтезируйте 3-аминопентан из пропионового альдегида через вторичный спирт.
215. Определите строение соединения состава $C_5H_{13}N$. Это соединение перегоняется в узком интервале температур; растворяется в разбавленной соляной кислоте; реагирует с азотистой кислотой с выделением масла; вращает плоскость поляризации.
216. При кипячении горчичного эфирного масла с водой при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ выделена жидкость состава C_3H_7N , кипящая при $58\text{ }^{\circ}\text{C}$. Докажите строение этого соединения, если известно, что оно растворяется в кислотах, обесцвечивает бромную воду, разлагается азотистой кислотой на азот и продукт состава C_3H_6O , который окисляется слабым раствором перманганата калия в глицерин.
217. Докажите строение соединения состава $C_4H_{11}N$ с температурой кипения $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ и синтезируйте его из изопропилового спирта через нитрил. Исследуемая жидкость растворяется в кислотах, реагирует с азотистой кислотой с выделением азота, при нагревании с йодистым метилом дает кристаллическое соединение, образующее с влажным оксидом серебра основание $C_7H_{19}ON$, разлагающееся при нагревании на три-метиламин, изобутилен и воду.

218. Докажите нормальное строение первичного амина состава $C_9H_{21}N$ с $T_{кип} = 195\text{ }^{\circ}C$, переходя через амины, содержащие на один C-атом меньше, чем предыдущий. Таким путем получите амиламин, а из него – *n*-бутан.
219. Определите строение соединения состава $C_7H_{19}NO$ и синтезируйте его. Это соединение не способно вращать плоскость поляризации; растворимо в воде со щелочной реакцией; при нагревании распадается на продукт состава C_3H_9N , воду и газ состава C_4H_8 , дающий при окислении муравьиную и пропионовую кислоты.
220. Определите строение растворимого в кислотах соединения состава $C_4H_{11}N$. Это соединение при нагревании с избытком йодистого метила образует продукт $C_6H_{16}NI$, а при взаимодействии с соляной кислотой – кристаллы вещества $C_4H_{12}NCl$. При сухой перегонке последнего получают соединения C_2H_5Cl и C_2H_7N .
221. Определите строение соединения состава $C_5H_{13}N$. Это соединение имеет неприятный запах; растворимо в кислотах; при обработке его азотистой кислотой выделяется азот и получается жидкость состава $C_5H_{12}O$. При окислении последней сначала образуется продукт состава $C_5H_{10}O$, а затем уксусная и пропионовая кислоты с примесью муравьиной.
222. Определите строение соединения состава $C_5H_{13}N$. Это соединение вращает плоскость поляризации; растворяется в кислотах; переходит при нагревании с йодистым метилом в продукт состава $C_8H_{20}NI$; при взаимодействии с азотистой кислотой выделяет азот и дает продукт состава $C_5H_{12}O$; последний при окислении переходит в вещество $C_5H_{12}O_2$.
223. Определите строение не растворимого в воде соединения состава $C_3H_8N_2O$. При воздействии концентрированной соляной кислоты это соединение распадается на хлористый нитрозил и продукт состава C_3H_9N .

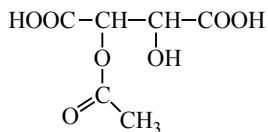
224. Определите строение соединения состава $C_5H_{13}N$ и синтезируйте его. Это соединение в реакции с кислотами образует соли. При воздействии на него азотистой кислоты выделяются азот и продукт состава $C_5H_{12}O$; последний окисляется с трудом, превращаясь в конце концов в уксусную и муравьиную кислоты.

2.12. Оксикислоты

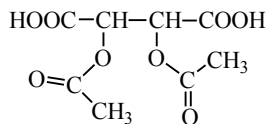
225. Изобразите пространственные изомеры яблочной кислоты с помощью проекционных формул Фишера.
226. Изобразите пространственные изомеры моноамида винной кислоты с помощью проекционных формул Фишера.
227. При помощи ряда превращений *D*-(+)-глицериновый альдегид можно превратить в стереоизомерные винные кислоты. Составьте схему реакций, применяя проекции Фишера. Установите, какие стереоизомерные винные кислоты будут получены в результате этих превращений.
228. Изобразите формулы всех стереоизомеров хлоряблочной кислоты и винной кислоты (или кислот), образующихся из каждого изомера хлоряблочной кислоты в результате приведенной ниже последовательности реакций:



229. Проанализируйте превращение винной кислоты в монометиловый и в диметиловый эфиры с точки зрения возможностей оптической изомерии. Проявится ли оптическая изомерия в случае моно- и диацетилирования винной кислоты с образованием продуктов



и



соответственно?

230. Докажите строение соединения состава $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}_3$ с $T_{\text{кип}} = 235^\circ\text{C}$ и $T_{\text{пл}} = 65^\circ\text{C}$ и синтезируйте его. Это соединение реагирует с йодистым метилмагнием, выделяя метан; вращает плоскость поляризованного света; обладает слабыми кислыми свойствами; растворяется в разбавленных щелочах и из растворов опять осаждается углекислым газом; при нагревании данного соединения с водными щелочами образуются этиловый спирт и тартроновая кислота; при нагревании с разбавленной серной кислотой получают спирт и продукт состава $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$, разлагающийся при кипячении со щелочами на хлораль, хлороформ и муравьиную кислоту.

231. Гераниол содержится в гераниевом, розовом, лемонграссовом масле, имеет запах розы. Применяется для составления парфюмерных композиций, ароматизации мыла и моющих средств. Синтетически получается следующим образом:

ацетоуксусный эфир + $\text{Na}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{A} (\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Na})$

ацетилен + амид натрия $\rightarrow \text{B} (\text{C}_2\text{HNa})$ + ацетон $\rightarrow \text{B} (\text{C}_5\text{H}_8\text{O})$

$\text{B} + \text{H}_2/\text{Ni} \rightarrow \text{Г} (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}) + \text{PBr}_3 \rightarrow \text{Д} (\text{C}_5\text{H}_9\text{Br})$

$\text{Д} \rightarrow \text{Е} (\text{C}_5\text{H}_9\text{Br})$ (аллильная перегруппировка)

$\text{Е} + \text{A} \rightarrow \text{Ж} (\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3) + \text{H}_2\text{O}/\text{KOH} \rightarrow \text{З} (\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3\text{K})$

$\text{З} + \text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow \text{И} (\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3) + \text{нагрев} \rightarrow \text{К} (\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O})$

$\text{К} + \text{Zn}/\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, затем $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow \text{Л} (\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3)$

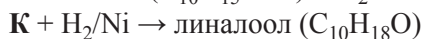
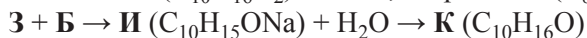
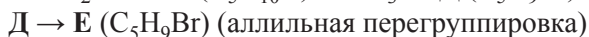
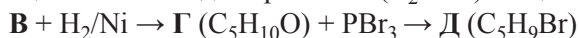
$\text{Л} + \text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow \text{М} (\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow \text{Н} (\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2)$

$\text{Н} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{О} (\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Ca}) + \text{формиат кальция} \rightarrow \rightarrow \text{П} (\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O})$

$\text{П} + \text{Na}/\text{Hg} \rightarrow \text{гераниол} (\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O})$

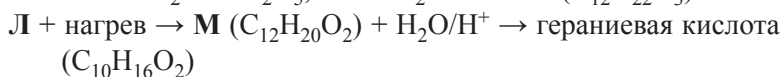
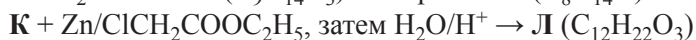
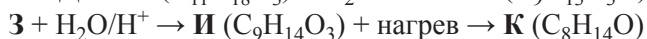
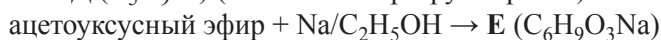
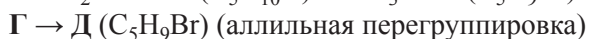
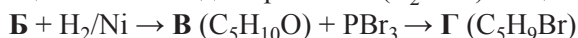
Изобразите структурные формулы гераниола и всех промежуточных соединений и назовите их.

232. Линалоол содержится в бергамотном, лавандовом, кориандровом (от 40 до 60 %) эфирных маслах. Имеет запах ландыша и поэтому широко используется при составлении парфюмерных композиций, отдушек для мыла и косметических изделий. Синтетически линалоол был получен в 1919 г. Л. Ружичкой следующим способом:



Изобразите структурные формулы линалоола и всех промежуточных соединений и назовите их.

233. Гераниевая кислота получается окислением цитраля и служит промежуточным соединением при синтезах душистых веществ (гераниола, цитраля, псевдоионона). Синтетически ее можно получить следующим образом:



Изобразите структурные формулы гераниевой кислоты и всех промежуточных соединений и назовите их.

234. При окислении α -терпинеола образуются теребовая и терпеновая кислоты. Их структуры впервые были установлены следующими синтезами:



А + 1 моль CH_3MgCl , затем $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Б}$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$)

Б + HO^- , H_2O , нагрев, затем $\text{H}^+ \rightarrow \text{В}$ ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$) $\rightarrow$ теребовая кислота ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$)

А + этилат натрия, затем этилхлорацетат $\rightarrow \text{Г}$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_7$)

Г + HO^- , затем H^+ , слабое нагревание $\rightarrow \text{Д}$ ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$)

Д + этанол, $\text{H}^+ \rightarrow \text{Е}$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5$)

Е + 1 моль CH_3MgCl , затем $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ж}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5$)

Ж + HO^- , H_2O , нагрев, затем $\text{H}^+ \rightarrow \text{З}$ ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$) $\rightarrow$ терпениловая кислота ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$)

Изобразите структурные формулы теребовой и терпениловой кислот и всех промежуточных соединений и назовите их.

235. Из эфирного масла жасмина в 1899 г. А. Гессе выделил кетон состава $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$, названный жасмоном (обладает интенсивным запахом жасмина). Для выяснения строения жасмона его восстановили в тетрагидрожасмон. Последний был синтезирован следующим образом:

малоновый эфир + $\text{Na/C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{А}$ ($\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Na}$)

А + *n*-амилбромид $\rightarrow \text{Б}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$)

Б + $\text{Na/C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{В}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{Na}$)

В + этиловый эфир γ -бромвалерьяновой кислоты $\rightarrow \text{Г}$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_6$)

Г + $\text{H}_2\text{O/H}^+ \rightarrow \text{Д}$ ($\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$) + нагрев $\rightarrow \text{Е}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$)

Е + $\text{Ba(OH)}_2 \rightarrow \text{Ж}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ba}$)

Ж + сухая перегонка $\rightarrow$ тетрагидрожасмон ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$)

Изобразите структурные формулы тетрагидрожасмона и всех промежуточных соединений и назовите их.

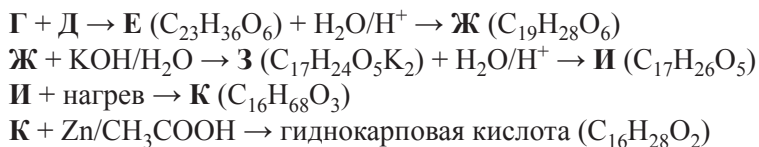
236. Гиднокарповая кислота применяется (в виде различных препаратов) для лечения проказы. Глицерид этой кислоты содержится в хаульмугровом масле. Синтез гиднокарповой кислоты осуществлен в 1927 г. по следующей схеме:

моноэтилсебацинат + $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{А}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Cl}$)

ацетоуксусный эфир + $\text{Na/C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{Б}$ ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Na}$)

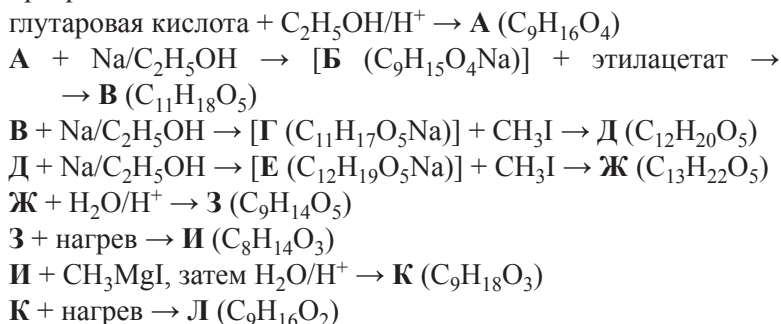
А + **Б** $\rightarrow \text{В}$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_6$) + $\text{Na/C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{Г}$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{O}_6\text{Na}$)

циклопентен + *N*-бромсукцинимид $\rightarrow \text{Д}$ ($\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}$)



Изобразите структурные формулы гиднокарповой кислоты и всех промежуточных соединений и назовите их.

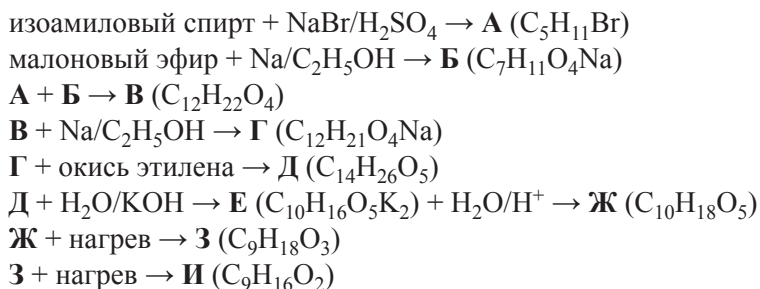
237. Изобразите структурную формулу и назовите соединение **Л** состава $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$, полученное в результате следующих превращений:



Изобразите структурные формулы соединения **Л** и всех промежуточных соединений и назовите их.

238. Перейдите от глицерина к лимонной кислоте (2-окси-1,2,3-пропантрикарбоновой кислоте).

239. Соединение **И** состава $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ получено по следующей схеме:



Изобразите структурные формулы соединения **И** и всех промежуточных соединений и назовите их.

240. Витамин В₅ (пантотеновая кислота) входит в состав кофермента А – переносчика ацильных групп в биореакциях. В лечебных целях этот витамин применяют при нейропатиях (полиневритах), дерматозах, бронхитах, атонии кишечника, трофических язвах и ожогах. Промышленный синтез витамина В₅ осуществляется по следующей схеме:

изобутиловый спирт + окисление → А (C₄H₈O)

А + формальдегид + поташ → Б (C₅H₁₀O₂)

Б + цианистый калий → В (C₆H₁₁NO₂)

В + H₂O/H⁺ → Г (C₆H₁₂O₄)

Г → Д (C₆H₁₀O₃)

Д + H₂O/H⁺ → Е (C₆H₁₂O₄) пантовая кислота

ацетилен + циановодород → Ж (C₃H₃N)

Ж + аммиак → З (C₃H₆N₂)

З + H₂O/H⁺ → И (C₃H₇NO₂)

Е + И (в присутствии СаО + диметиламина) → К (C₁₈H₃₂N₂O₁₀Ca)

К + H₂O/H⁺ → Л (C₉H₁₇NO₅) пантотеновая кислота

Изобразите структурные формулы пантотеновой кислоты и всех промежуточных соединений и назовите их.

2.13. Альдо- и кетокислоты

241. Докажите строение соединения неизвестного строения и синтезируйте его. Это соединение показывает кислую реакцию; при нагревании со спиртом выделяет воду и образует продукт, не дающий кислой реакции; вступает во взаимодействие с гидроксиламином; при окислении образует угольную кислоту и продукт состава C₄H₈O₂, который, окисляясь, дает вещество C₄H₈O₃. Последнее можно получить путем воздействия циановодорода на ацетон.

242. Псевдоионон является промежуточным продуктом в синтезе α- и β-иононов и имеет запах фиалки. Синтетически его получают по следующей схеме:

пентандион-2,4 + Na/C₂H₅ОН → А (C₅H₇O₂Na)

ацетилен + амид натрия $\rightarrow$ **Б** (C_2HNa) + ацетон $\rightarrow$ **В** (C_5H_8O)
В + $H_2/Ni \rightarrow$ **Г** ($C_5H_{10}O$) + $PBr_3 \rightarrow$ **Д** (C_5H_9Br)
Д $\rightarrow$ **Е** (C_5H_9Br) (аллильная перегруппировка)
Е + **А** $\rightarrow$ **Ж** ($C_{10}H_{16}O_2$) + KOH , нагрев $\rightarrow$ **З** ($C_8H_{14}O$)
З + $Zn/ClCH_2COOC_2H_5$, затем $H_2O/H^+ \rightarrow$ **И** ($C_{10}H_{18}O_3$)
И + уксусный ангидрид $\rightarrow$ **К** ($C_{10}H_{16}O_2$)
К + $Ca(OH)_2 \rightarrow$ **Л** ($C_{20}H_{30}O_4Ca$)
Л + формиат кальция $\rightarrow$ **М** ($C_{10}H_{16}O$)
М + ацетон/ $HO^- \rightarrow$ псевдоионон ($C_{13}H_{20}O$)

Изобразите структурные формулы псевдоионона и всех промежуточных соединений и назовите их.

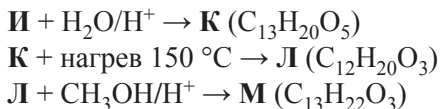
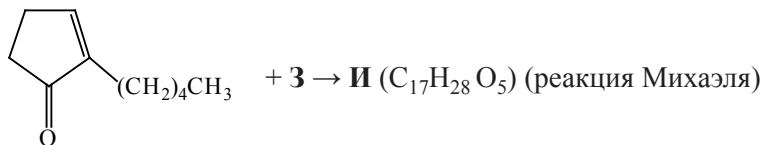
243. Осуществите превращение этилацетата в 3-этилпентанон-2.
244. Докажите строение соединения состава $C_7H_{12}O_3$ и синтезируйте его. Это соединение обладает следующими свойствами:
- не реагирует с бисульфитом натрия;
 - окрашивает спиртовой раствор хлорного железа в красный цвет;
 - с фенилгидразином образует гидразон, который при нагревании дает этиловый спирт и 1-фенил-3-этилпиразолон-5;
 - при окислении в качестве одного из продуктов образует пропионовую кислоту;
 - при осторожном воздействии гидроксида бария дает этиловый спирт и кислоту $C_5H_8O_3$, которая распадается с выделением углекислого газа.
245. Докажите строение соединения состава $C_{11}H_{18}O_3$ и синтезируйте его. Это соединение образует гидразон, присоединяет циановодород и два атома брома и не окрашивает раствор хлорного железа. При осторожном воздействии на данное соединение баритовой воды происходит сначала отщепление молекулы спирта, а затем образуется продукт, показывающий кислую реакцию и при нагревании тотчас отщепляющий углекислый газ. Получившееся вещество состава $C_8H_{14}O$ присоединяет бром, не восстанавливает аммиачный комплекс оксида серебра, но реагирует с гидросиламином, образуя

соединение состава $C_8H_{15}NO$; после озонирования последнего и разложения озонида водой получают изомасляный альдегид и этилглиоксаль.

246. Синтезируйте из ацетоуксусного эфира метил-втор-бутилкетон, а из кетона – 3-метилпентен-2.
247. Изобразите структурные формулы соединений **Б** (Ф. Арндт, 1924 г.) и **Е** (А. Ганч, 1883 г.), получающихся из ацетоуксусного эфира и имеющих один и тот же состав ($C_8H_8O_4$):
 ацетоуксусный эфир + следы $NaHCO_3$ ($200\text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow$
 $\rightarrow$ **А** ($C_{10}H_{14}O_5$) $\rightarrow$ **Б** ($C_8H_8O_4$) ($T_{пл} = 109\text{ }^\circ\text{C}$);
 ацетоуксусный эфир + $H_2SO_4 \rightarrow$ **В** ($C_{12}H_{20}O_4$) $\rightarrow$
 $\rightarrow$ **Г** ($C_{10}H_{14}O_5$) $\rightarrow$ **Д** ($C_{10}H_{12}O_4$) + $H_2O/H^+ \rightarrow$
 $\rightarrow$ **Е** ($C_8H_8O_4$) ($T_{пл} = 155\text{ }^\circ\text{C}$)

Изобразите структурные формулы всех промежуточных соединений и назовите их.

248. Душистым компонентом некоторых парфюмерных изделий служит соединение **М** (гедион), обладающее запахом жасмина. Его синтез осуществляется по следующей схеме:
 уксусная кислота + $Cl_2/h\nu \rightarrow$ **А** ($C_2H_3O_2Cl$)
А + $NaOH/H_2O$ (разбавленная) $\rightarrow$ **Б** ($C_2H_2O_2ClNa$)
Б + $KCN \rightarrow$ **В** ($C_3H_2NO_2Na$)
В + C_2H_5OH (изб.)/ H^+ $\rightarrow$ **Г** ($C_7H_{14}NO_3$) + $H_2O \rightarrow$
 $\rightarrow$ **Д** ($C_7H_{15}NO_4$) $\rightarrow$ **Е** ($C_7H_{14}O_5$) $\rightarrow$ **Ж** ($C_7H_{12}O_4$)
Ж + $Na/C_2H_5OH \rightarrow$ **З** ($C_7H_{11}O_4Na$)



Изобразите структурные формулы соединения **М** и всех промежуточных соединений и назовите их.

249. Определите строение соединения состава $C_8H_{14}O_3$. Это соединение в присутствии соляной кислоты и метилового спирта образует продукт состава $C_9H_{16}O_3$, а с фенилгидразином – продукт состава $C_{14}H_{20}O_2N_2$. При окислении исследуемого соединения хромовой смесью образуются пропионовая, уксусная, угольная кислоты и немного *сим*-диметилантарной кислоты.
250. Определите строение соединения состава $C_7H_{12}O_2$ с $T_{пл} = 190\text{ }^{\circ}C$ и синтезируйте его. Это соединение представляет собой жидкость приятного запаха; дает с хлоридом железа вишнево-красное окрашивание; образует при нагревании с разбавленной кислотой метиловый спирт, угольный ангидрид и жидкость состава $C_5H_{10}O$, которая при окислении дает уксусную и пропионовую кислоты.
251. Определите методом йодометрии процентное содержание енольной формы ацетоуксусного эфира по отношению к кетоформе в следующих растворителях: в 50 % метиловом спирте, в чистом метиловом спирте, в амиловом спирте, в эфире и сероуглероде. Количество йода, выделенное 10 г эфира в упомянутых растворителях, составляло: для 50 % метилового спирта – 0,293 г; для чистого метилового спирта – 1,348 г; для амилового спирта – 2,990 г; для эфира – 5,275 г; для сероуглерода – 6,340 г. Определение производится путем воздействия брома и йодисто-водородной кислоты на ацетоуксусный эфир.
252. Определите строение соединения состава $C_7H_{12}O_2$ и синтезируйте его. Это соединение представляет собой жидкость приятного запаха; не реагирует с бромной водой; с хлорным железом дает красно-вишневое окрашивание; реагирует с двумя молекулами фенилгидразина. При нагревании исследуемого соединения с разбавленной щелочью выделяются ацетат натрия и продукт состава $C_5H_{10}O$. Последний реагирует с гидроксиламином и дает оксим, который с уксусным ангидридом образует эфир оксима. При окислении $C_5H_{10}O$ бихроматом калия образуются только уксусная и пропионовая кислоты.

253. Определите строение соединения состава $C_5H_6O_5$ и синтезируйте его. Это соединение легко растворимо в воде и эфире, причем водный раствор его окрашивается в присутствии хлорного железа. При нагревании исследуемое соединение разлагается на ацетон и диоксид углерода.

2.14. Аминокислоты

254. Изобразите пространственные изомеры изолейцина, используя проекционные формулы Фишера.
255. Пантотеновая кислота ($C_9H_{17}O_5N$) – ростовой фактор дрожжей и бактерий; ее роль в питании человека пока еще не ясна. Она реагирует с разбавленной натриевой щелочью, давая продукт состава $C_9H_{16}NO_5Na$, с этиловым спиртом образует продукт состава $C_{11}H_{21}O_5N$, а с горячей натриевой щелочью – соединение Д (см. ниже) и β -аминопропионовую кислоту. Атом азота пантотеновой кислоты не обладает основными свойствами.

Пантотеновая кислота может быть синтезирована следующим образом:

изомасляный альдегид + формальдегид + поташ $\rightarrow$ А ($C_5H_{10}O_2$)

А + бисульфит натрия, затем цианистый калий $\rightarrow$ Б ($C_6H_{11}O_2N$)

Б + H_2O/H^+ , нагрев $\rightarrow$ В ($C_6H_{12}O_4$) $\rightarrow$ Г ($C_6H_{10}O_3$)

Г + водная натриевая щелочь, тепло $\rightarrow$ Д ($C_6H_{11}O_4Na$)

Г + β -аминопропионат натрия, затем H^+ $\rightarrow$ пантотеновая кислота

Какова структура пантотеновой кислоты? Предложите синтез β -аминопропионовой кислоты из янтарного ангидрида.

256. Определите строение соединения состава $C_5H_{11}O_2N$. Это соединение дает с этиловым спиртом эфир состава $C_7H_{15}O_2N$; с азотистой кислотой выделяет пузырьки азота; при сухой перегонке с BaO образует амин $C_4H_{11}N$; при непосредственном нагревании образует продукт состава $C_{10}H_{18}O_2N_2$. Если исследуемое соединение обработать йодистым метилом

и влажным оксидом серебра, а полученный продукт подвергнуть перегонке, итогом последней станут непредельный сложный эфир и триметиламин. Эфир этот при омылении и окислении дает ацетон и щавелевую кислоту.

257. Изобразите структурные формулы всех промежуточных соединений в следующем синтезе лизина:

этилацетамидомалонат + акролеин (реакция Михаэля) $\rightarrow$
 $\rightarrow \text{А} (\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N})$

$\text{А} + \text{KCN} + \text{уксусная кислота} \rightarrow \text{Б} (\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2)$

$\text{Б} + \text{кислота} + \text{нагрев} \rightarrow \text{В} (\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_2)$

$\text{В} + \text{H}_2/\text{катализ в уксусном ангидриде} \rightarrow \text{Г} (\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2)$

$\text{Г} + \text{уксусный ангидрид} \rightarrow \text{Д} (\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2)$

$\text{Д} + \text{HO}^-, \text{нагрев}; \text{затем } \text{H}^+; \text{затем нагрев} \rightarrow \text{рацемический лизин}$

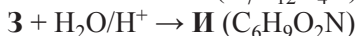
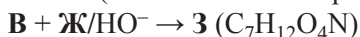
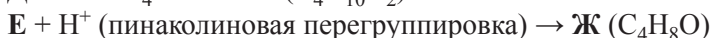
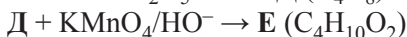
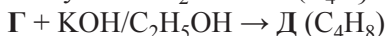
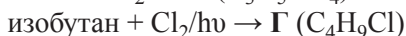
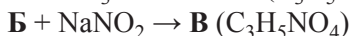
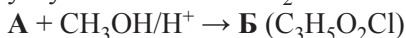
258. Определите строение соединения состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Это соединение растворяется в щелочах и кислотах; вращает плоскость поляризованного света; разлагается азотистой кислотой с выделением азота; при сухой перегонке с оксидом бария образует амин $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$; при непосредственном нагревании образует продукт состава $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$; если последний обработать азотистой кислотой, окислить и перегнать с едким натром, то получится углеводород изостроения.

259. Определите строение соединения состава $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$. Это соединение растворяется в щелочах и кислотах; с азотистой кислотой выделяет пузырьки азота; с метиловым спиртом дает сложный эфир состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$. При нагревании исследуемого соединения выделяется аммиак и образуется непредельная кислота, продуктами осторожного окисления которой являются уксусная и пировиноградная кислоты.

260. Изобразите и синтезируйте все изомеры трипептида состава $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$, если известно, что при их гидролизе (разбавленной серной кислотой) образуются гликокол, лейцин и аланин. Всем изомерам дайте названия.

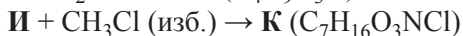
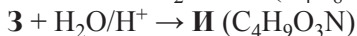
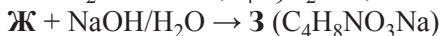
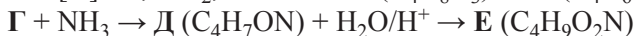
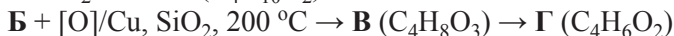
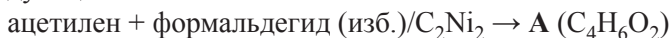
261. Соединение **К** обладает свойствами усилителя вкуса и аромата и используется в виде пищевой добавки в продуктах

быстрого приготовления, бульонах и кулинарных изделиях. Его синтез осуществляется по следующей схеме:



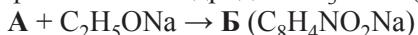
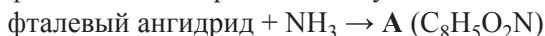
Изобразите структурные формулы соединения **К** и всех промежуточных соединений и назовите их.

262. Витамин В₁₁ (соединение **К**) является активным метаболитом, стимулирует синтез белка, проявляет анаболическое действие, улучшает аппетит, ускоряет рост и увеличивает массу тела. Он показан в педиатрии, а также взрослым при хронической ишемической болезни сердца, нервном и физическом истощении. Синтез этого соединения осуществляется по следующей схеме:



Изобразите структурные формулы соединения **К** и всех промежуточных соединений и назовите их.

263. Осуществите синтез витамина В₁₁ (соединения **З**) исходя из фталевого ангидрида по следующей схеме:



пропен + $\text{Cl}_2/500^\circ\text{C} \rightarrow \text{В} (\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}) \rightarrow \text{Г} (\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO})$

$\text{В} + \text{Г} \rightarrow \text{Д} (\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N})$

$\text{Д} (\text{C}_4\text{H}_7\text{ON}) + \text{HCN} \rightarrow \text{Е} (\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2)$

$\text{Е} + \text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow \text{Ж} (\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3\text{N})$

$\text{Ж} + \text{CH}_3\text{Cl} (\text{изб.}) \rightarrow \text{З} (\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NCl})$

Изобразите структурные формулы соединения **З** и всех промежуточных соединений и назовите их.

264. Лиорезал (производное γ -аминомасляной кислоты) применяется для лечения умственной недостаточности, олигофрении и задержки речевого развития у детей и эпилепсии у взрослых. Синтез лиорезала осуществляется по следующей схеме: *пара*-хлорбензальдегид + ацетоуксусный эфир $\rightarrow \text{А} (\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{Cl})$

$\text{А} + \text{NaOH}/\text{нагрев} \rightarrow \text{Б} (\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{ClNa}_2)$

$\text{Б} + \text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow \text{В} (\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}) \rightarrow \text{Г} (\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl})$

$\text{Г} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Д} (\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NCl}) + \text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow \text{Е} (\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NCl})$

$\text{Е} + \text{Br}_2/\text{HO}^- \rightarrow \text{Ж} (\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}, \text{лиорезал})$

Изобразите структурные формулы лиорезала и всех промежуточных соединений и назовите их.

2.15. Циклические соединения

265. 2,5-Диметилциклопентан-1,1-дикарбоновую кислоту можно получить в виде двух оптически неактивных соединений (**А** и **Б**) с различными физическими свойствами. Если каждое из них нагреть и реакционную смесь подвергнуть дробной кристаллизации, то из соединения **А** образуется лишь один продукт (**В**) состава $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, а из соединения **Б** – два продукта (**Г** и **Д**) того же состава $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$. Изобразите пространственные формулы соединений **А**, **Б**, **В**, **Г** и **Д**.

266. Изобразите изомеры циклобутандикарбоновой кислоты, исходя из следующих заданий:

– укажите структурные и пространственные изомеры для циклобутандикарбоновой кислоты. Изобразите формулы

структурных изомеров и приведите их систематические названия;

- изобразите пространственные формулы всех трех изомеров циклобутан-1,2-дикарбоновой кислоты. Приведите их названия.

267. Определите строение пяти изомерных циклобутандикарбоновых кислот **А**, **Б**, **В**, **Г** и **Д**. Установлены следующие их свойства:

- одна из кислот представляет собой рацемат;
- кислота **В** легко образует циклический ангидрид при слабом нагревании;
- кислота **Б** образует циклический ангидрид только при высокой температуре;
- только кислота **А** выделяет при нагревании диоксид углерода;
- кислоты **Г** и **Д** не изменяются при повышенной температуре;
- при взаимодействии 2 молей диэтилового эфира малоновой кислоты с этилатом натрия образуется натриевое производное, которое при обработке метилениодидом переходит в тетраэфир $C_{15}H_{24}O_8$. Этот эфир в результате реакции с 2 молями этилата натрия и 1 молем метилениодида превращается в тетраэфир $C_{16}H_{24}O_8$. Последний при щелочном гидролизе и последующем подкислении дает тетракарбоновую кислоту, которая при нагревании образует смесь кислот **Б** и **Д**.

Изобразите пространственные формулы соединений **А**, **Б**, **В**, **Г** и **Д**. Составьте уравнения реакций.

268. Сравните пространственное строение циклобутандиола-1,2 и циклобутандиола-1,3. Определите число стереоизомеров. Укажите, какие из них являются оптически активными, а какие – оптически неактивными. Синтезируйте стереоизомеры циклобутандиола-1,2. Составьте схемы реакций и приведите их механизмы.

269. Сравните пространственную изомерию 1,2-диметилциклопентана с пространственной изомерией 1,2-диметилцикло-

пентена-1 и 1,2-диметилциклопентена-4. Определите количество стереоизомеров. Укажите, какие из них являются оптически активными, а какие – оптически неактивные. Возможно ли их расщепление на энантиомеры?

270. Изобразите пространственные формулы *цис*- и *транс*-2,6-диметилциклогексанона (соединений **А** и **Б**). При восстановлении соединения **А** образуются два изомерных спирта (**В** и **Г**), в то время как соединение **Б** дает лишь один спирт (**Д**). На основании этих данных определите строение соединений **А**, **Б**, **В**, **Г** и **Д**. Укажите, какие из них являются оптически активными, а какие – нет.

271. Изобразите все структурные и пространственные изомеры циклических углеводородов состава C_6H_{12} .

272. Фенхон входит в состав эфирных масел аниса, укропа, туи. Синтез его осуществлен Л. Ружичкой по следующей схеме:

этиловый эфир левоулиновой кислоты + $Zn/BrCH_2COOC_2H_5 \rightarrow$
 $\rightarrow$ **А** ($C_{11}H_{19}O_5ZnBr$)

А + $H_2O/H^+ \rightarrow$ **Б** ($C_{11}H_{20}O_5$) $\rightarrow$ **В** ($C_9H_{14}O_4$)

В + $KCN \rightarrow$ **Г** ($C_{10}H_{14}O_4NK$) + $H_2O/H^+ \rightarrow$ **Д** ($C_8H_{12}O_6$)

Д + $C_2H_5OH/H^+ \rightarrow$ **Е** ($C_{14}H_{24}O_6$) + этилат натрия $\rightarrow$
 $\rightarrow$ **Ж** ($C_{14}H_{23}O_6Na$)

Ж $\rightarrow$ **З** ($C_{12}H_{18}O_5$) + $H_2O/H^+ \rightarrow$ **И** ($C_8H_{10}O_5$)

И + нагрев $\rightarrow$ **К** ($C_7H_{10}O_3$) + $Zn/BrCH_2COOC_2H_5 \rightarrow$
 $\rightarrow$ **Л** ($C_{11}H_{18}O_5$)

Л + H^+ , нагрев $\rightarrow$ **М** ($C_9H_{12}O_4$) + $H_2/Ni \rightarrow$ **Н** ($C_9H_{14}O_4$)

Н + $CaCO_3 \rightarrow$ **О** ($C_9H_{12}O_4Ca$) + сухая перегонка $\rightarrow$ **П** ($C_8H_{12}O$)

П + этилат натрия $\rightarrow$ **Р** ($C_8H_{11}ONa$) + $CH_3I \rightarrow$ **С** ($C_9H_{14}O$)

С + этилат натрия $\rightarrow$ **Т** ($C_9H_{13}ONa$) + $CH_3I \rightarrow$ фенхон ($C_{10}H_{16}O$)

Изобразите структурные формулы фенхона и всех промежуточных соединений и назовите их.

273. Еще в древнем мире в качестве душистых веществ применялись многие продукты животного происхождения с запахом мускуса. О строении этих соединений ничего не было известно до появления работ Л. Ружички (1926 г.) по синтезу

аналогов душистых природных веществ. Вещество **И** состава $C_{13}H_{24}O$ обладает запахом кедрового дерева, а в разбавленном виде приобретает типичный мускусный запах. Вещество **И** было синтезировано следующим образом:

себациновая кислота + $C_2H_5OH/H^+ \rightarrow A (C_{14}H_{26}O_4)$

$A + Na/C_2H_5OH \rightarrow B (C_{10}H_{22}O_2) + HBr \rightarrow B (C_{10}H_{20}Br_2)$

малоновый эфир + $Na/C_2H_5OH \rightarrow Г (C_7H_{11}O_4Na)$

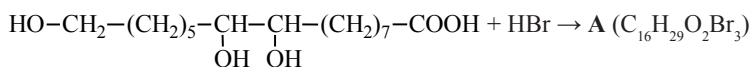
$B + 2 \text{ моля } Г \rightarrow Д (C_{24}H_{42}O_8) + H_2O/H^+ \rightarrow E (C_{16}H_{26}O_8)$

$E + \text{нагрев} \rightarrow Ж (C_{14}H_{26}O_4) + Ca(OH)_2 \rightarrow З (C_{14}H_{24}O_4Ca)$

$З + \text{сухая перегонка} \rightarrow И (C_{13}H_{24}O)$

Изобразите структурные формулы соединения **И** и всех промежуточных соединений и назовите их.

274. Цибетовая кошка выделяет цибет. Вещество это в концентрированном виде имеет довольно сильный и неприятный запах, а в разбавленном приобретает нежный аромат мускуса. В 1915 г. из цибета был выделен цибетон, обладающий весьма сильным ароматом мускуса. В 1943 г. К. Хунсдиккер синтезировал цибетон из алейриновой кислоты:



алеириновая кислота

$A + \text{цинковая пыль} \rightarrow B (C_{16}H_{29}O_2Br) + SOCl_2 \rightarrow B (C_{16}H_{28}OBrCl)$

ацетоуксусный эфир + $Na/C_2H_5OH \rightarrow Г (C_6H_9O_3Na)$

$Г + B \rightarrow Д (C_{22}H_{37}O_4Br) + Na/C_2H_5OH \rightarrow E (C_{22}H_{36}O_4BrNa)$

$E \rightarrow Ж (C_{22}H_{36}O_4) + H_2O/NaOH \rightarrow З (C_{20}H_{31}O_4Na)$

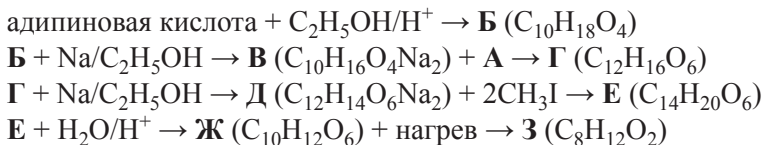
$З + H_2O/NaOH \rightarrow И (C_{18}H_{29}O_3Na) + H_2O/H^+ \rightarrow К (C_{18}H_{30}O_3)$

$К + \text{нагрев} \rightarrow \text{цибетон} (C_{17}H_{30}O)$

Изобразите структурные формулы цибетона и всех промежуточных соединений и назовите их.

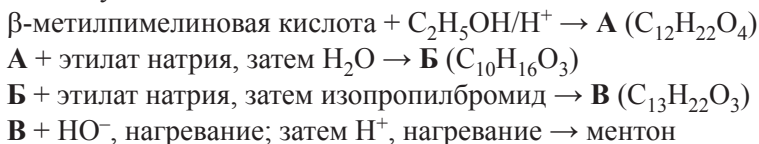
275. Изобразите структурную формулу и назовите соединение **З** состава $C_8H_{12}O_2$, полученное в результате следующего синтеза:

щавелевая кислота + $C_2H_5OH/H^+ \rightarrow A (C_6H_{10}O_4)$



Изобразите структурные формулы всех промежуточных соединений и назовите их.

276. Строение ментона ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) – терпеноида, встречающегося в масле перечной мяты, впервые было установлено синтезом по следующей схеме:

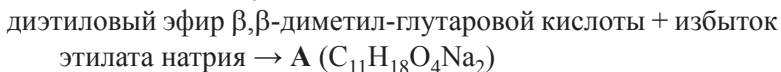


Назовите ментон по номенклатуре IUPAC. Какая структура наиболее вероятна для него (или структуры)?

277. Технически важное соединение **А**, которое получается из фенола, может быть окислено до вещества **Б**. Под действием серной кислоты соединение **А** дегидратируется с образованием соединения **В**. При взаимодействии соединения **А** с трибромидом фосфора получается вещество **Г**. Вещество **Г** может быть превращено в магнийорганическое соединение, которое в реакции с карбонильным соединением в сухом эфире с последующим гидролизом дает продукт **Д** – вторичный спирт $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$.

Приведите уравнения реакций, протекающих на всех стадиях синтеза соединения **Е**, с указанием структурных формул участвующих в синтезе веществ. Какие из веществ **А** – **Е** существуют в форме стереоизомерных антиподов?

278. Под действием азотной кислоты камфора (терпеноид, содержащийся в эфирном масле сибирской пихты, базилика, полыни) превращается в камфорную кислоту. Ее строение было доказано следующим синтезом:



диэтилоксалат + **A** → **B** ($C_{13}H_{18}O_6$)

B + недостаток этилата натрия → **B** ($C_{13}H_{17}O_6Na$) + $CH_3I \rightarrow \Gamma$ ($C_{14}H_{20}O_6$)

$\Gamma + Zn/HCl \rightarrow \Delta$ ($C_{14}H_{24}O_4$) + $H_2O/H^+ \rightarrow$ камфорная кислота ($C_{10}H_{16}O_4$)

Изобразите структурные формулы камфорной кислоты и всех промежуточных соединений и назовите их.

279. В результате синтеза было получено соединение **E** ($C_8H_{12}O_4$) с $T_{пл} = 168-169^\circ C$:

малоновый эфир + этилат натрия → **A** ($C_7H_{11}O_4Na$)

1,2-дибромэтан + 2 моля **A** → **B** ($C_{16}H_{26}O_8$)

B + этилат натрия → **B** ($C_{16}H_{24}O_8Na_2$)

B + 1,2-дибромэтан → Γ ($C_{18}H_{28}O_8$) + $H_2O/H^+ \rightarrow \Delta$ ($C_{10}H_{12}O_8$)

Δ + нагрев → **E** ($C_8H_{12}O_4$)

Изобразите структурные формулы соединения **E** и всех промежуточных соединений и назовите их.

280. В результате синтеза А. Байер получил углеводород **Ж** ($C_{10}H_{20}$):

диэтилсукцинат + этилат натрия → **A** ($C_8H_{13}O_4Na$)

A + **A** → **B** ($C_{12}H_{16}O_6$) + этилат натрия → **B** ($C_{12}H_{14}O_6Na_2$)

B + бромистый этил → Γ ($C_{16}H_{24}O_6$) + $H_2O/H^+ \rightarrow \Delta$ ($C_{12}H_{16}O_6$)

Δ + нагрев → **E** ($C_{10}H_{16}O_2$) + $Zn/HCl \rightarrow \text{Ж}$ ($C_{10}H_{20}$)

Изобразите структурные формулы соединения **Ж** и всех промежуточных соединений и назовите их.

281. γ -Терпинен (*пара*-ментadiен-1,4) содержится в эфирном масле кардамона, кориандра и др. Синтетически он может быть получен по следующей схеме:

диэтилсукцинат + этилат натрия → **A** ($C_8H_{13}O_4Na$)

A + **A** → **B** ($C_{12}H_{16}O_6$)

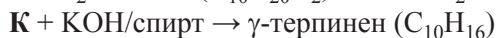
B + этилат натрия → **B** ($C_{12}H_{14}O_6Na$)

B + йодистый метил → Γ ($C_{13}H_{18}O_6$)

Γ + этилат натрия → Δ ($C_{13}H_{17}O_6Na$)

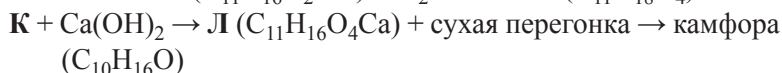
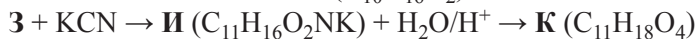
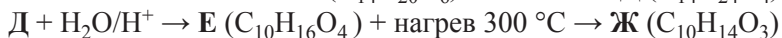
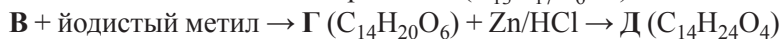
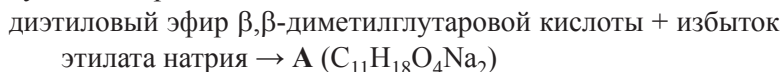
Δ + йодистый изопропил → **E** ($C_{16}H_{24}O_6$)

E + $H_2O/H^+ \rightarrow \text{Ж}$ ($C_{12}H_{16}O_6$) + нагрев → **З** ($C_{10}H_{16}O_2$)



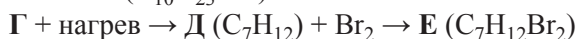
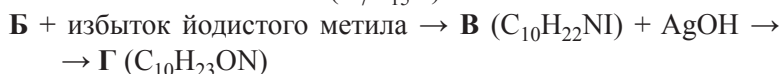
Изобразите структурные формулы γ -терпинена и всех промежуточных соединений и назовите их.

282. Камфора (бициклический терпеновый кетон) содержится в эфирном масле сибирской пихты, базилика, полыни. Ее структура была установлена в 1905 г. Г. Я. Комппом следующим образом:



Изобразите структурные формулы камфоры и всех промежуточных соединений и назовите их.

283. Циклогептатриен (C_7H_8) был синтезирован Р. Вильштеттером по следующей схеме:



Изобразите структурные формулы циклогептатриена и всех промежуточных соединений и назовите их.

284. α -Терпинеол встречается во многих эфирных маслах. Запахом это вещество напоминает сирень, поэтому изготавливается на парфюмерных фабриках в больших количествах. Структурная

формула данного соединения доказана на основе следующего синтеза:

этиловый эфир циануксусной кислоты + этилат натрия $\rightarrow$
 $\rightarrow \text{А} (\text{C}_5\text{H}_6\text{NO}_2\text{Na})$

А + этиловый эфир β -йодпропионовой кислоты $\rightarrow$
 $\rightarrow \text{Б} (\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_4)$

Б + этилат натрия $\rightarrow \text{В} (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_4\text{Na})$

В + этиловый эфир β -йодпропионовой кислоты $\rightarrow$
 $\rightarrow \text{Г} (\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_6)$

Г + $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow \text{Д} (\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_8)$ + нагрев $\rightarrow \text{Е} (\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6)$

Е + $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \rightarrow \text{Ж} (\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3)$ + избыток $\text{CH}_3\text{MgI} \rightarrow$
 $\rightarrow \text{З} (\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{I}_2\text{Mg}_2)$

З + $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow \text{И} (\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2)$ + перегонка с разбавленной кислотой $\rightarrow \alpha$ -терпинеол ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$)

Изобразите структурные формулы α -терпинеола и всех промежуточных соединений и назовите их.

285. О. Валлах синтезировал циклогептанол ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$) по следующей схеме:

пимелиновая кислота + $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{А} (\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ca})$

А + сухая перегонка $\rightarrow \text{Б} (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})$

Б + $\text{Zn}/\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, затем $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow \text{В} (\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3)$

В + $\text{NaBr}/\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Г} (\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br})$

Г + $\text{Zn}/\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Д} (\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2)$

Д + $\text{NH}_3 \rightarrow \text{Е} (\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON})$

Е + $\text{Br}_2/\text{NaOH} \rightarrow \text{Ж} (\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N})$ + $\text{NaNO}_2/\text{HCl} \rightarrow$ циклогептанол ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$)

Изобразите структурные формулы всех промежуточных соединений и назовите их.

286. Соединение **П** ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$) получено по следующей схеме:

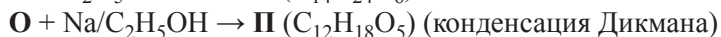
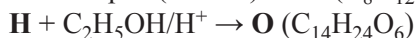
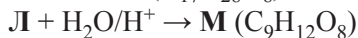
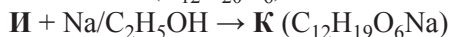
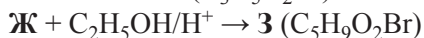
малоновый эфир + $\text{Na}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{А} (\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Na})$

А + $\text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{Б} (\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4)$

Б + $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow \text{В} (\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)$

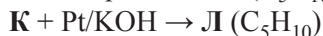
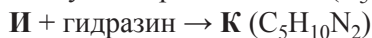
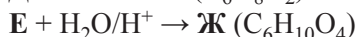
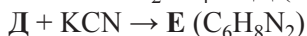
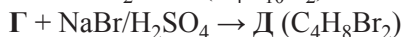
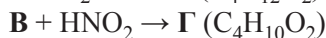
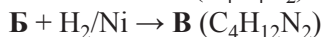
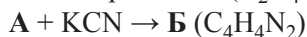
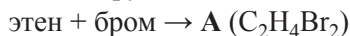
В + нагрев (150°C) $\rightarrow \text{Г} (\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)$

Г + $\text{P}/\text{Br}_2 \rightarrow \text{Д} (\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Br})$



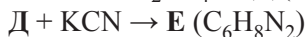
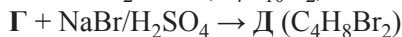
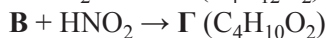
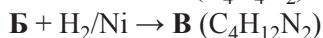
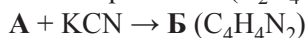
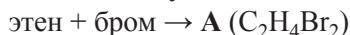
Изобразите структурные формулы соединения **П** и всех промежуточных соединений и назовите их.

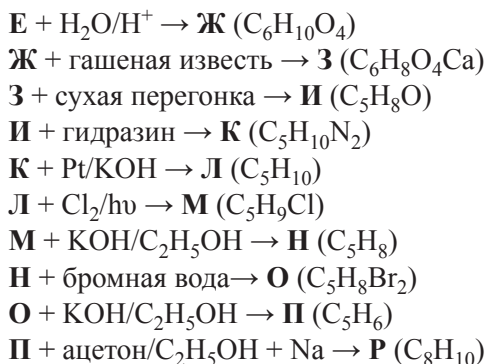
287. Синтезируйте соединение **Л** по следующей схеме:



Изобразите структурные формулы соединения **Л** и всех промежуточных соединений и назовите их.

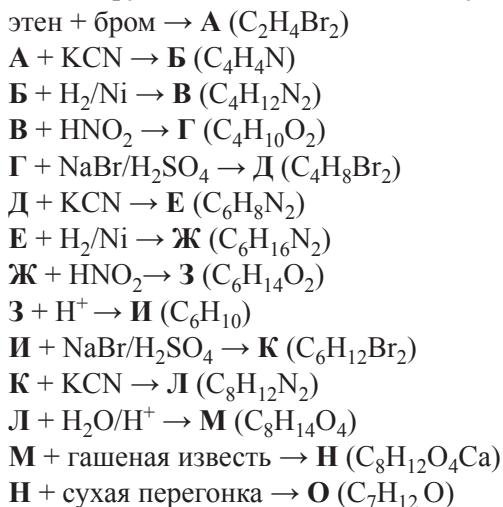
288. Синтезируйте соединение **Р**, окрашенное в желто-оранжевый цвет, по следующей схеме:





Изобразите структурные формулы соединения **Р** и всех промежуточных соединений и назовите их.

289. Синтезируйте соединение **О** по следующей схеме:

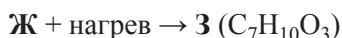
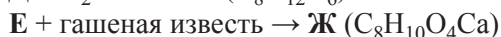
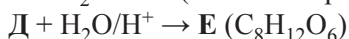
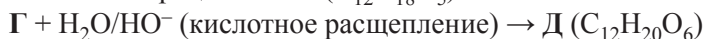
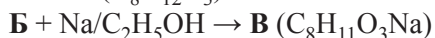
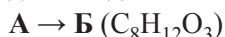


Изобразите структурные формулы соединения **О** и всех промежуточных соединений и назовите их.

290. Определите строение соединения состава $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, если известно, что это соединение содержится в тминном масле и имеет $T_{\text{кип}} = 168^\circ\text{C}$; при окислении перманганатом калия переходит исключительно в β -метиладипиновую кислоту и ацетон; при окислении не удается получить

ни *пара*-изопропилциклогексанон, ни *пара*-метилциклогексанон, ни β -изопропилглутаровую, ни α -метил- α' -изопропилглутаровую кислоты; при добавлении бромной воды происходит обесцвечивание.

291. Синтезируйте соединение **З** по следующей схеме:



Изобразите структурные формулы соединения **З** и всех промежуточных соединений и назовите их.

292. Определите строение соединения состава C_6H_{12} и синтезируйте его. Это соединение обесцвечивает на холоде бром (особенно в присутствии следов бромистого водорода) и легко присоединяет йодистый водород; водородом в присутствии никеля переводится при нагревании до 80°C в метилдиэтилметан. Перманганат калия в водном растворе (без нагревания) совершенно не действует на исследуемое соединение даже при длительном контакте.

293. Определите строение соединения состава C_5H_{10} и синтезируйте его. Это соединение не реагирует с бромом при обычной температуре; не изменяется при обработке йодистым водородом; не изменяется при пропускании его паров в смеси с водородом над никелем при повышенной температуре, и только нагревание с концентрированной азотной кислотой ведет к образованию глутаровой кислоты; нагревание же с разбавленной азотной кислотой дает продукт состава $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$.

294. Докажите строение соединения состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, если известно, что это соединение растворимо в воде; имеет сладкий вкус; не реагирует с аммиачным комплексом серебра;

при окислении перманганатом калия дает только угольную кислоту; при воздействии хромового ангидрида на холоде дает угольную и муравьиную кислоты, а при нагревании с азотной кислотой – щавелевую кислоту. При нагревании исследуемого соединения с уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия образуется продукт состава $C_{18}H_{24}O_{12}$.

2.16. Углеводы

295. Вещество **X** выделили из природного сырья. Для определения состава и строения данного вещества использовали различные химические методы и получили следующие результаты:

а) при сжигании 1,98 г вещества **X** образуется 1478,4 мл CO_2 (при нормальных условиях) и 1,188 г H_2O ;

б) $X + \text{фенилгидразин} \rightarrow \text{фенилгидразон X}$;

в) $X + NaIO \rightarrow \text{Б}$, на полное превращение 0,189 г **X** требуется 21 мл 0,05 М раствора гипойодита натрия;

г) $X + HCN + KCN \rightarrow \text{В}$

$\text{В} + H_2O/HO^- \rightarrow \text{Г}$

$\text{Г} + HI \rightarrow \text{гептановая кислота}$;

д) $X + \text{уксусный ангидрид} \rightarrow \text{Д}$, молярная масса **Д** на 116,67 % больше молярной массы вещества **X**.

Какие выводы о составе и строении вещества **X** можно сделать по результатам каждой операции? На основании выводов о составе и строении вещества **X** изобразите его структурную формулу, а также структурные формулы продуктов реакций **А**, **Б**, **В**, **Г**, **Д** и гептановой кислоты. Назовите вещество, встречающееся в природе, которое может соответствовать составу вещества **X**. Изобразите структурные формулы, которые более точно описывают строение вещества **X**.

296. Определите конфигурацию пентозы и назовите ее, если известно, что при восстановлении данного вещества получается оптически неактивный пентит, а при переводе пентозы

в гексозу и последующем восстановлении получается смесь оптически активного и неактивного гексита.

297. Определите конфигурацию *D*-пентозы, если известно, что при ее восстановлении получается оптически неактивный пентит, а при переходе от пентозы к гексозе и последующем восстановлении получают два оптически активных гексита.
298. *D*-Пентоза дала в результате окисления оптически активную двухосновную кислоту. Кроме того, эта пентоза была превращена в две диастереомерные гексозы, одну из которых окислили в оптически активную гликаровую кислоту, а другую – в оптически неактивную гликаровую кислоту. Изобразите конфигурации этих гексоз и пентоз. Дайте им названия.
299. Оптически активный сахар **A** образует такой же озазон, что и *D*-пикоза. Азотная кислота окисляет сахар **A** в оптически неактивную дикарбоновую кислоту **B**. Изобразите структуры **A** и **B**, приведите соответствующие уравнения реакций.
300. Определите конфигурацию гексозы и назовите ее, если известно, что при восстановлении этого вещества получается оптически неактивный гексит. При переводе гексозы в пентозу (составьте схему процесса) и восстановлении последней получается оптически неактивный пентит. Если полученную пентозу перевести в эритрозу, а затем восстановить, получится оптически неактивный эритрит.
301. Определите конфигурацию пентозы, которая при окислении дает активную кислоту, а при дальнейшем окислении – оптически активную триоксиглутаровую кислоту. При переводе этой пентозы в гексозу методом Килиани – Фишера (составьте схему процесса) получают две гексозы, образующие при окислении оптически активные сахарные кислоты.
302. Докажите нормальное строение углеродного скелета *D*-фруктозы, положение кислородного мостика (2,6) и нахождение карбонильной группы при втором углеродном атоме.
303. Смесь *D*-глюкозы, соединения **A** – эпимера *D*-глюкозы и гексозы **B** реагирует с избытком фенилгидразина с образованием

- единственного продукта **В**, молекулярная масса которого соответствует формуле $C_{18}H_{22}O_4N_4$. Какова природа продукта **В**? Приведите механизм его образования. Изобразите, исходя из структуры продукта **В**, проекционные формулы Фишера для соединений **А** и **Б**. Приведите структурные формулы пиранозного и фуранозного полуацетала гексоз **А** и **Б**.
304. Зная, что альдопентоза, называемая рибозой, может быть получена из мезоформы многоатомного спирта $HOCH_2(CHOH)_3CH_2OH$, в котором средний хиральный атом углерода имеет ту же конфигурацию, что и два соседних хиральных центра, сделайте следующее:
- а) изобразите проекционную формулу Фишера *D*-рибозы;
 - б) изобразите структурные формулы двух соответствующих аномеров;
 - в) объясните явление мутаротации;
 - г) определите число альдогексоз и кетогексоз, которые могут быть прямо получены из *D*-рибозы.
305. Гексозу, экстрагируемую из кожуры апельсина, расщепили по методу Воля – Земплена. В результате получена пентоза **А**, при окислении которой азотной кислотой образуется оптически активная триоксиадипиновая кислота **А'**. Второе расщепление по Волю – Земплениу приводит к тетрозе **Б**, последующее окисление которой дает мезовинную кислоту **Б'**. Наконец, **Б** подвергают третьему расщеплению по Волю – Земплениу и получают *D*-глицериновый альдегид. Какова конфигурация этой гексозы, если известно, что окисление азотной кислотой приводит к оптически активной тетраоксидикарбоновой кислоте, которая может образовывать только один γ -лактон? Сколько эпимеров образует пентоза **А**? Один из этих эпимеров (назовите его) становится оптически неактивным после обработки азотной кислотой, два последующих расщепления этого эпимера по Волю – Земплениу приводят к *D*-глицериновому альдегиду.

306. *D*-Гексоза, полученная гидролизом лактозы, дает при восстановлении неактивный многоатомный спирт и подвергается расщеплению по Волю – Земплону. При окислении продукта расщепления азотной кислотой получают оптически активную дикарбоновую кислоту. Какова конфигурация этой гексозы? Изобразите структурные формулы соответствующих аномеров.
307. Сколько изомерных гексоз можно получить из *L*-эритроновой кислоты? Составьте схемы реакций и изобразите структурные формулы всех промежуточных соединений. Назовите их.
308. Приведите механизм катализируемых гидроксил-ионом взаимных переходов альдоз и кетоз. Образования каких продуктов можно ожидать, используя в качестве исходного соединения *D*-гулозу?
309. Установите строение целлибиозы, если известно следующее:
- целлибиоза – восстанавливающий сахар;
 - под действием бромной воды целлибиоза окисляется до целлибионовой кислоты, метилирование которой дает окта-О-метилцеллибионовую кислоту. Гидролиз этой кислоты дает 1 моль 2,3,4,6-тетра-О-метил- α -*D*-глюкопиранозы и 1 моль 2,3,5,6-тетра-О-метил-*D*-глюконовой кислоты;
 - целлибиоза гидролизуется β -глюкозидазой.

Составьте уравнения соответствующих реакций и изобразите структурные формулы всех промежуточных соединений.

310. При гидролизе дисахарида мелибиозы образуется смесь *D*-глюкозы и *D*-галактозы. Мелибиоза дает реакцию серебряного зеркала. Бром окисляет мелибиозу до мелибионовой кислоты. В результате метилирования мелибионовая кислота превращается в окта-О-метилмелибионовую кислоту. Гидролиз окта-О-метилмелибионовой кислоты дает тетра-О-метилглюконовую кислоту (**А**) и тетра-О-метилгалактозу (**Б**). При действии азотной кислоты соединение **А** окисляется до тетра-О-метилглюкокаровой кислоты. Соединение **Б** получают

- при помощи кислотного гидролиза этил-2,3,4,6-тетра-О-метилгалактопиранозид. Изобразите структурную формулу мелибиозы.
311. При окислении (+)-мальтозы образуется *D*-мальтобионовая кислота (**А**) (или соответствующий лактон). Метилирование соединения **А** диметилсульфатом дает окта-О-метил-*D*-мальтобионовую кислоту (**Б**). В результате кислотного гидролиза соединения **Б** образуется 1 моль 2,3,4,6-тетра-О-метил- α -*D*-глюкопиранозы (**В**) и 1 моль 2,3,5,6-тетра-О-метил-*D*-глюконовой кислоты (**Г**). Изобразите структурные формулы соединений **А**, **Б**, **В** и **Г**. Как эти данные доказывают структуру мальтозы? Какие продукты образуются при дальнейшем окислении соединений **В** и **Г**?
312. Трегалоza представляет собой природный дисахарид. Изобразите структурную формулу трегалозы, если известно, что гидролиз трегалозы катализирует фермент α -глюкозидаза, но не β -глюкозидаза; в результате кислотного гидролиза трегалозы образуется только *D*-глюкоза; трегалоza не окисляется; гидролиз метилированной трегалозы приводит к образованию 2,3,4,6-тетра-О-метил-*D*-глюкозы. Определите, претерпевает ли трегалоza мутаротацию. Какое соединение образует 2,3,4,6-тетра-О-метил-*D*-глюкоза при дальнейшем окислении?
313. Соединения **А** и **Б** имеют одну и ту же брутто-формулу $C_7H_{14}O_6$, но разные физические свойства (такие, как температура плавления, удельное оптическое вращение). Эти соединения относятся к классу углеводов. При кипячении соединения **А** или **Б** с 1 % раствором серной кислоты образуется один и тот же продукт **В**, содержащий 40 % (масс.) углерода и 6,71 % водорода. При восстановлении водородом в присутствии катализатора продукта **В** получается кристаллический продукт **Г**, который не окисляется реактивом Фелинга и не проявляет оптической активности. При обработке продукта **В** мягким окислителем, например холодным

щелочным раствором гипобромита, образуется соль полигидроксимonoкарбоновой кислоты *D*-конфигурации. Изобразите структурные формулы соединений **А**, **Б**, **В** и **Г**. Однозначно ли решение задачи?

314. Салицин ($C_{13}H_{18}O_7$), содержащийся в иве (лат. *salix*), гидролизуется под действием эмульсина в *D*-глюкозу и салигин ($C_7H_8O_2$) и не восстанавливает реактив Толленса. Окисление салицина азотной кислотой дает соединение, при гидролизе которого образуются *D*-глюкоза и салициловый альдегид. Метилирование салицина дает пентаметилсалицин, гидролиз которого приводит к 2,3,4,6-тетра-*O*-метил-*D*-глюкозе. Какова структурная формула салицина?
315. Индикан ($C_{14}H_{17}NO_6$), содержащийся в растении индигофера, при гидролизе дает *D*-глюкозу и индоксил (C_8H_7NO) и не восстанавливает реактив Толленса. Метилирование индикана дает тетраметилиндикан, из которого при обработке метанолом и соляной кислотой образуются индоксил и метил-2,3,4,6-тетра-*O*-метил-*D*-глюкозид. Какова наиболее вероятная структурная формула индикана? С помощью химических реакций объясните, как индоксил применяется в практике.
316. Руберитровая кислота ($C_{25}H_{26}O_{13}$) – невосстанавливающий гликозид, выделенный из корней марены. Полный гидролиз вещества дает ализарин, *D*-глюкозу и *D*-ксилозу; контролируемый гидролиз приводит к получению ализарина и праймверозы ($C_{11}H_{20}O_{10}$). При окислении праймверозы бромной водой с последующим гидролизом образуются *D*-глюконовая кислота и *D*-ксилоза. Метилирование праймверозы с последующим гидролизом приводит к получению 2,3,4-три-*O*-метил-*D*-ксилозы и 2,3,4-три-*O*-метил-*D*-глюкозы. Какова структурная формула (или формулы) руберитровой кислоты? Каким образом можно уточнить оставшиеся неясности?
317. Предложите структурную формулу для мальтотетразы. При ее гидролизе образуются 2,3,4,6-тетраметил-*D*-глюкоза,

- 2,3-диметил-*D*-глюкоза и 2,3,6-триметил-*D*-глюкоза в соотношении 2 : 1 : 1. Опишите свойства мальтотетразы.
318. (+)-Раффиноза – невосстанавливающий сахар состава $C_{18}H_{32}O_{16}$, содержится в свекловичной мелассе. Гидролиз раффинозы кислотой дает *D*-фруктозу, *D*-галактозу и *D*-глюкозу; гидролиз под действием фермента α -галактозидазы приводит к получению *D*-галактозы и сахарозы; при гидролизе под действием инвертазы (фермента, расщепляющего сахар) образуются *D*-фруктоза и мелибиоза. Метилирование раффинозы с последующим гидролизом дает 1,3,4,6-тетраметил-*D*-фруктозу, 2,3,4,6-тетраметил-*D*-галактозу и 2,3,4-триметил-*D*-глюкозу. Каковы структурные формулы раффинозы и мелибиозы?
319. (+)-Мелицитоза – невосстанавливающий сахар состава $C_{18}H_{32}O_{16}$, содержится в мёде. Кислый гидролиз мелицитозы дает *D*-фруктозу и 2 моля *D*-глюкозы; частичный гидролиз приводит к образованию *D*-глюкозы и дисахарида туранозы. При гидролизе мальтозидазой образуются *D*-глюкоза и *D*-фруктоза, а при гидролизе другим ферментом – сахароза. Метилирование мелицитозы с последующим гидролизом приводит к получению 1,4,6-триметил-*D*-фруктозы и 2 молей 2,3,4,6-тетраметил-*D*-глюкозы. Изобразите структурные формулы мелицитозы и туранозы.
320. Сахар (+) – паноза впервые был выделен из культуры *Aspergillus niger*, выращенной на мальтозе. Паноза имеет молекулярную массу 475–500 Да. Гидролиз ее дает глюкозу, мальтозу и изомер мальтозы, называемый изомальтозой. Метилирование и гидролиз панозы приводят к образованию 2,3,4-три-, 2,3,6-три- и 2,3,4,6-тетраметил-*D*-глюкозы в эквимольных количествах. Большая величина положительного угла вращения рассматривается как довод, исключая возможность наличия β -гликозидных связей. При окислении панозы в альдоновую кислоту с последующим гидролизом мальтоза не образуется; восстановление панозы в панит с последующим гидролизом дает сорбит и мальтит (продукт восстановления

мальтозы). Изобразите структурные формулы панозы, изо-мальтозы и других промежуточных соединений.

321. Маннотриоза – восстанавливающий трисахарид, содержащийся в манне ясеня. При полном гидролизе это соединение распадается на 2 моля *D*-галактозы и 1 моль *D*-глюкозы. Метилирование и последующий гидролиз приводят к выделению 2,3,4,6-тетраметил-*D*-галактозы, 2,3,4-триметил-*D*-галактозы и 2,3,4-триметил-*D*-глюкозы. Изобразите структурную формулу маннотриозы. Составьте схему реакции взаимодействия маннотриозы с избытком фенилгидразина.
322. Лихноза – тетрасахарид, выделенный из рацин *Lichnis dioice*. Это соединение не взаимодействует с избытком фенилгидразина; при кислотном гидролизе дает *D*-галактозу, *D*-глюкозу, *D*-фруктозу; при метилировании лихнозы и последующем гидролизе образуются 2,3,4,6-тетраметил-*D*-галактоза, 2,3,4-триметил-*D*-глюкоза и 3,4,6-триметил-*D*-фруктоза в соотношении 2 : 1 : 1. Изобразите структурную формулу лихнозы и составьте схемы всех перечисленных реакций.
323. Плантеоза – невосстанавливающий трисахарид, выделенный из *Plantago major*. При полном кислотном гидролизе плантеоза дает 1 моль *D*-галактозы, 1 моль *D*-глюкозы и 1 моль *D*-фруктозы. При метилировании плантеозы и последующем гидролизе выделены 2,3,4,6-тетраметил-*D*-глюкоза, 2,3,4,6-тетраметил-*D*-галактоза и 1,3,4-триметил-*D*-фруктоза. Изобразите структурную формулу плантеозы и составьте схемы всех перечисленных реакций.
324. Изолихноза – невосстанавливающий тетрасахарид, выделенный из рацин *Lichnis dioice*. При полном кислотном расщеплении образует 2 моля *D*-галактозы, 1 моль *D*-глюкозы и 1 моль *D*-фруктозы. Метилирование и последующий гидролиз приводят к образованию 2,3,4,6-тетраметил-*D*-галактозы, 2,3,4-триметил-*D*-глюкозы и 1,4,6-триметил-*D*-фруктозы в соотношении 2 : 1 : 1. Изобразите структурную формулу изолихнозы и составьте схемы всех перечисленных реакций.

325. Умбеллифероза – невосстанавливающий трисахарид, выделенный из рацин *Ombelliferes*. При полном кислотном гидролизе образуется смесь *D*-галактозы, *D*-глюкозы и *D*-фруктозы. Метилирование и последующий гидролиз приводят к образованию 2,3,4,6-тетраметил-*D*-галактозы, 3,4,6-триметил-*D*-глюкозы и 1,3,4,6-тетраметил-*D*-фруктозы. Изобразите структурную формулу умбеллиферозы.
326. Генцианоза состава $C_{18}H_{32}O_{16}$ – невосстанавливающий трисахарид, выделенный из корней различных видов горечавки (*Centiana lutea*). При полном кислотном гидролизе образуются *D*-глюкоза и *D*-фруктоза. При частичном кислотном гидролизе выделяются генциобиоза и фруктоза. Метилирование и последующий гидролиз приводят к образованию 2,3,4,6-тетраметил-*D*-глюкозы, 2,3,4-триметил-*D*-глюкозы и 1,3,4,6-тетраметил-*D*-фруктозы. Изобразите структурную формулу генцианозы и генциобиозы. Будет ли генциобиоза взаимодействовать с избытком фенилгидразина?
327. Сезамоза – невосстанавливающий тетрасахарид, выделенный из зерен *Sesamum indicum*. При кислотном гидролизе образуются 2 моля *D*-галактозы, 1 моль *D*-глюкозы и 1 моль *D*-фруктозы. Метилирование и последующий гидролиз приводят к образованию 2,3,4,6-тетраметил-*D*-галактозы, 2,3,4-триметил-*D*-галактозы, 2,3,4,6-тетраметил-*D*-глюкозы и 1,3,4-триметил-*D*-фруктозы. Изобразите структурную формулу сезамозы и составьте схемы всех перечисленных реакций.
328. Стахиоза – тетрасахарид, содержащийся в корневых клубнях растения *Stachis tuberifera*. Это соединение не восстанавливает фелингову жидкость. При кислотном расщеплении дает 2 моля *D*-галактозы, 1 моль *D*-глюкозы и 1 моль *D*-фруктозы. При ферментативном расщеплении стахиозы образуются *D*-фруктоза и маннотриоза, а при метилировании и последующем гидролизе – 2,3,4,6-тетраметил-*D*-галактоза, 2,3,4-триметил-*D*-галактоза, 2,3,4-триметил-*D*-глюкоза

и 1,3,4,6-тетраметил-*D*-фруктоза. Изобразите структурные формулы стахиозы и маннотриозы. Будет ли маннотриоза реагировать с избытком фенилгидразина?

329. Вербаскоза – невосстанавливающий пентасахарид, выделенный из растения *Verbascum thapsus*. При кислотном ее гидролизе образуются 3 моля *D*-галактозы, 1 моль *D*-глюкозы и 1 моль *D*-фруктозы. Метилирование и последующий гидролиз приводят к образованию 2,3,4,6-тетраметил-*D*-галактозы, 2,3,4-триметил-*D*-галактозы, 2,3,4,6-тетраметил-*D*-глюкозы и 1,3,4-триметил-*D*-фруктозы в соотношении 1 : 2 : 1 : 1. Изобразите структурную формулу вербаскозы.
330. Альгиновая кислота – полисахарид, выделенный из морских водорослей. Используется он в качестве загустителей при производстве пищевых продуктов. Гидролиз этого полисахарида дает лишь *D*-маннуриновую кислоту. Метилирование и последующий гидролиз приводят к образованию 2,3-ди-*O*-метил-*D*-маннуриновой кислоты. Изобразите структурную формулу альгиновой кислоты, предполагая наличие в ней β -гликозидной связи.
331. Изобразите вероятную структурную формулу пектиновой кислоты – главного компонента пектина, обуславливающего образование желе из фруктов и ягод. Метилирование пектиновой кислоты с последующим гидролизом приводит к образованию 2,3-диметил-*D*-галактоуриновой кислоты. Предполагается, что в пектиновой кислоте имеются α -гликозидные связи.
332. Изобразите вероятную структурную формулу полисахарида агара, выделенного из морских водорослей. При гидролизе агара образуются *D*-галактоза, *L*-галактоза и серная кислота в отношении 9 : 1 : 1. Метилирование агара с последующим гидролизом дает 2,4,6-триметил-*D*-галактозу, 2,3-диметил-*L*-галактозу и серную кислоту в том же соотношении 9 : 1 : 1. Какие неопределенности остаются в структурной формуле,

предлагаемой вами? Все реакции изобразите с помощью структурных формул.

333. Полисахариды, получившие название ксиланы, встречаются наряду с целлюлозой в древесине и соломе. Объясните следующие свойства ксилана:

- большая отрицательная величина удельного оптического вращения предполагает наличие β -связи;
- полный кислотный гидролиз этих соединений дает лишь *D*-(+)-ксилозу;
- после метилирования и гидролиза получается в основном 2,3-диметил-*D*-ксилоза наряду с небольшим количеством 2,3,4-триметил-*D*-ксилозы и 2-метил-*D*-ксилозы.

Изобразите предполагаемую структурную формулу ксилана.

334. Полисахариды, получившие название декстраны, используются в качестве заменителей плазмы крови. Объясните следующие свойства декстрана:

- полный кислотный его гидролиз дает лишь *D*-(+)-глюкозу;
- частичный гидролиз приводит к получению лишь одного дисахарида и лишь одного трисахарида, которые содержат только α -гликозидные связи;
- после метилирования декстрана и последующего гидролиза получается в основном 2,3,4-триметил-*D*-глюкоза наряду с небольшим количеством 2,4-диметил-*D*-глюкозы и 2,3,4,6-тетраметил-*D*-глюкозы.

Изобразите вероятную структурную формулу декстрана.

335. Предложите структурную формулу арабана, пренебрегая стереохимией гликозидных связей. Арабан выделен из скорлупы арахиса, при гидролизе дает лишь *L*-арабинозу. Метилирование с последующим гидролизом приводит к получению эквимолекулярных количеств 2,3,5-три-, 2,3-ди- и 3-метил-*L*-арабиноз.

336. Предложите структурную формулу маннана, пренебрегая стереохимией гликозидных связей. Маннан выделен из дрожжей, при гидролизе дает лишь *D*-маннозу. При метилировании с последующим гидролизом образуются

2,3,4,6-тетраметил-*D*-манноза, 2,4,6-триметил-*D*-манноза, 3,4,6-триметил-*D*-манноза и 3,4,-диметил-*D*-манноза в соотношении 2 : 1 : 1 : 2 наряду с небольшим количеством 2,3,4-триметил-*D*-маннозы.

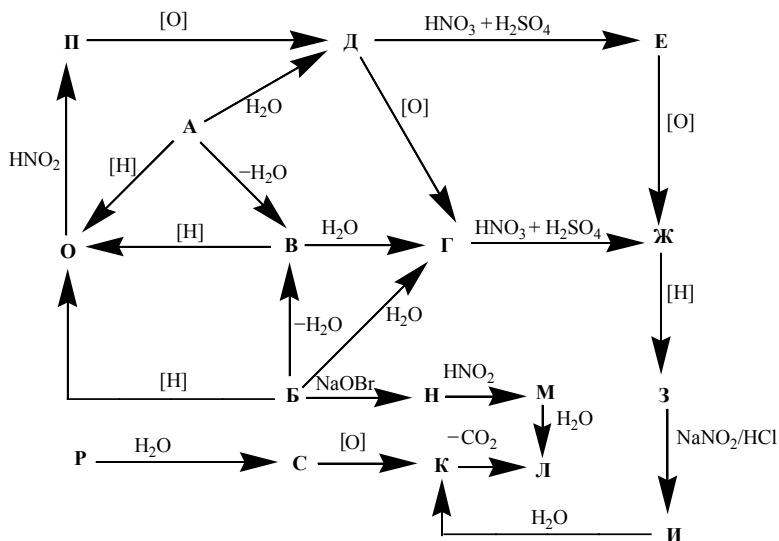
337. Ламинарин – запасной полисахарид, выделенный из коричневых водорослей. При кислотном гидролизе (0,5 М H_2SO_4 , 5 ч., 40 °С) он образует *D*-глюкозу, при частичном гидролизе – 3-О-β-*D*-глюкопиранозил-*D*-глюкозу (ламинарибиозу). При метилировании и последующем гидролизе выделяются 2,3,4,6-тетраметил-*D*-глюкоза, 2,4,6-триметил-*D*-глюкоза, 2,4-диметил-*D*-глюкоза в соотношении 2 : 3 : 1. Изобразите возможные структурные формулы ламинарина и ламинарибиозы.

2.17. Ароматические углеводороды и их производные

338. Смесь ксилолов обработана 2 молями хлористого метила в присутствии хлористого алюминия. Какое соединение преимущественно образуется в результате этой реакции? Приведите механизм реакции.
339. Синтезируйте из толуола и неорганических реагентов 1-метил-3,5-диоксибензол.
340. Сравните реакционную способность толуола и пентаметилбензола в реакции протонирования. Приведите механизмы реакций.
341. В присутствии хлористого алюминия на бензол действуют 4 молями хлора. Какое соединение образуется в результате этой реакции? Приведите механизм реакции.
342. Некоторое производное бензола **X** имеет состав C_9H_{12} . Бромирование этого соединения на свету приводит к образованию двух монобромпроизводных с примерно одинаковыми выходами. Бромирование в темноте при участии катализатора (соли железа) также дает два монобромпроизводных, но если

реакция бромирования продолжается, то могут образоваться четыре дибромпроизводных. Изобразите структурную формулу соединения **X** и продуктов бромирования. Составьте схемы соответствующих реакций.

343. Дана схема превращений веществ **A** и **Б** – изомеров состава C_7H_7NO . Известно, что относительная молекулярная масса одного из образующихся веществ **Н** равна 93 г/моль. Изобразите структурные формулы всех веществ от **A** до **С** и составьте соответствующие уравнения реакций.



344. Рассмотрите влияние заместителей на реакцию нуклеофильного замещения на примере взаимодействия щелочи с бромбензолом, 2,4-динитробромбензолом и 2,3-динитробромбензолом. Приведите механизмы реакций.
345. Сравните реакционную способность атома галогена к нуклеофильному замещению на этоксигруппу у следующих соединений: хлорбензол, *пара*-нитрохлорбензол, *пара*-нитрофторбензол, *мета*-нитрохлорбензол. Ответ обоснуйте, приведя соответствующие механизмы реакций.

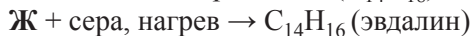
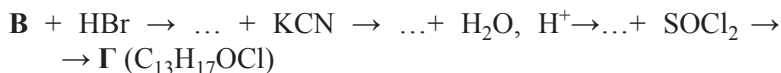
346. Объясните влияние групп $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{R}$, $-\text{CF}_3$ в реакциях соответствующих *пара*-замещенных хлорбензолов. Какое влияние оказывает введение метильной группы в *орто*-положение к активирующей группе на реакционную способность *пара*-бромнитробензола и *пара*-бромцианбензола по отношению к этилатаниону? Дайте объяснение этому явлению.
347. Определите структурную формулу соединения состава $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$. Это соединение относится к классу ароматических соединений и с кислотами образует эфиры. В присутствии разбавленной серной кислоты получается смесь двух продуктов одной и той же формулы $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, дающая все характерные реакции, свойственные альдегидам и кетонам. Составьте уравнения реакций, обозначив все промежуточные соединения.
348. Соединение состава $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ представляет собой твердое вещество, растворяющееся в воде, спирте, эфире и щелочи с образованием монофенолята состава $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{Na}$. Показывает качественную реакцию на фенол. При окислении этого вещества хромовой смесью образуется *пара*-оксибензойная кислота, при воздействии хлористого ацетила – эфир. При осторожном окислении получается вещество *пара*- $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, дающее реакцию серебряного зеркала. Определите структурную формулу соединения $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ и синтезируйте его.
349. Определите структурную формулу соединения состава $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{NBg}$ и синтезируйте его. Это соединение обладает весьма раздражающим запахом; при нагревании со щелочью дает продукт состава $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. При восстановлении исследуемого соединения в щелочной среде может образоваться производное азобензола, а при окислении – вещество *пара*- $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$, которое не дает с хлорным железом качественной реакции на фенол.
350. Определите структурную формулу соединения состава $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2$ и синтезируйте его. Известно, что при окислении данного соединения получается кислота состава $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{COOH})_2$; при осторожном нагревании этой кислоты

с гидроксидом кальция образуется смесь *орто*- и *пара*-бромбензойных кислот. При омылении соединения $C_8H_8Br_2$ получается спирт состава $C_7H_6BrCH_2OH$, при осторожном окислении этого спирта – кислота состава $C_7H_6BrCOOH$, а при перегонке последней с гидроксидом кальция образуется *пара*-бромтолуол.

351. Определите строение соединения состава $C_7H_6O_2NCl$ и синтезируйте его исходя из бензола. Известно, что нагревание данного соединения со щелочью приводит к получению продукта состава $C_7H_7O_3N$, при окислении которого образуется кислота состава $C_7H_5O_4N$. При галогенировании исследуемого соединения получается преимущественно один изомер.
352. Получите из *орто*-нитротолуола 3,3'-диметил-4,4'-диоксидифенил.
353. Изобразите структурную формулу вещества **К** состава $C_{14}H_{16}$.
 толуол + янтарный ангидрид/ $AlCl_3 \rightarrow A (C_{11}H_{12}O_3)$
 $A + C_2H_5OH/H^+ \rightarrow B (C_{13}H_{16}O_3)$
Б + изопропилмагнийбромид, затем $H_2O/H^+ \rightarrow B (C_{16}H_{24}O_3)$
 $B + H_2O/H^+ \rightarrow Г (C_{14}H_{18}O_2)$
 $Г + H_2/Pd \rightarrow Д (C_{14}H_{20}O_2)$
 $Д + SOCl_2 \rightarrow E (C_{14}H_{19}OCl)$
 $E + \text{нагрев}, AlCl_3 \rightarrow Ж (C_{14}H_{18}O)$
 $Ж + \text{литийалюминийгидрид} \rightarrow З (C_{14}H_{20}O)$
 $З + H_2O/H^+ \rightarrow И (C_{14}H_{18})$
 $И + Pd, 200\text{ }^\circ C \rightarrow K (C_{14}H_{16})$

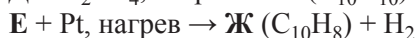
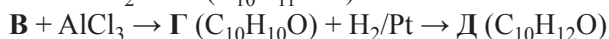
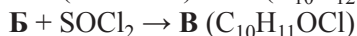
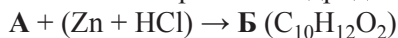
Составьте уравнения всех приведенных реакций, изобразите структурные формулы всех промежуточных соединений.

354. Определите структурную формулу эвдалина ($C_{14}H_{16}$) по результатам встречного синтеза:
пара-изопропилбензальдегид + этилбромацетат, Zn, затем
 $H_2O \rightarrow A (C_{14}H_{20}O_3)$
 $A + \text{кислота}, \text{нагрев} \rightarrow B (C_{14}H_{18}O_2)$
 $B + (Na + C_2H_5OH) \rightarrow B (C_{12}H_{18}O)$



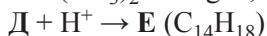
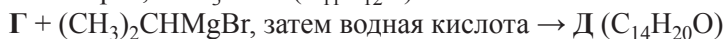
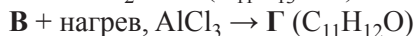
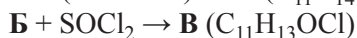
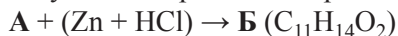
Составьте уравнения всех приведенных реакций, изобразите структурные формулы всех промежуточных соединений.

355. Изобразите структурные формулы соединений **А – Ж**:

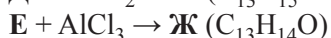
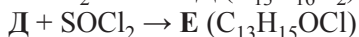
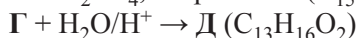


Какой продукт будет получен, если соединение **Г** обработать фенилмагнийбромидом, а затем водой?

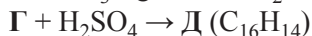
356. Изобразите структурную формулу углеводорода состава $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ и составьте уравнения всех приведенных реакций:



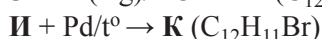
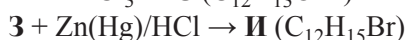
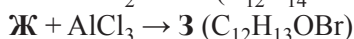
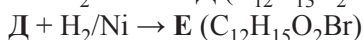
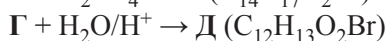
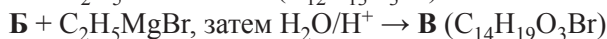
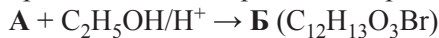
357. Изобразите структурные формулы промежуточных соединений и конечного продукта **И** и составьте схемы всех реакций.



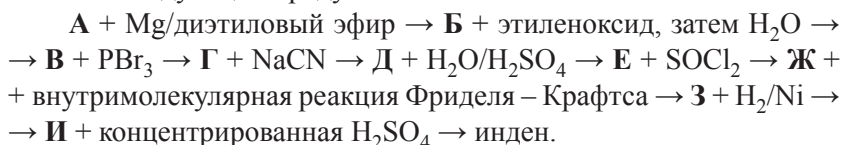
- $\text{Ж} + \text{C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$, затем $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow \text{З}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$)
 $\text{З} + \text{H}_2\text{SO}_4$, нагрев $\rightarrow \text{И}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}$)
358. Определите строение соединения **К** ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}$) и всех указанных промежуточных соединений.
- нафталин + хлорпропионил/ $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{А}$ ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$)
 $\text{А} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{Б}$ ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{OBr}$)
 $\text{Б} + \text{натрмалоновый эфир} \rightarrow \text{В}$ ($\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$)
 $\text{В} + \text{раствор KOH} \rightarrow \text{Г}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{K}_2$)
 $\text{Г} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Д}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$)
 $\text{Д} + \text{нагрев} \rightarrow \text{Е}$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$)
 $\text{Е} + \text{Zn/HCl} \rightarrow \text{Ж}$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$)
 $\text{Ж} + \text{HF}$ или полифосфорная кислота $\rightarrow \text{З}$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$)
 $\text{З} + \text{Zn/HCl} \rightarrow \text{И}$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}$)
 $\text{И} + \text{Pd/t}^\circ \rightarrow \text{К}$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}$)
359. Составьте уравнения всех приведенных реакций. Изобразите структурные формулы соединений **А – Е** и назовите их.
- анизол + янтарный ангидрид/ $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{А}$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$)
 $\text{А} + \text{Zn/Hg} + \text{HCl} \rightarrow \text{Б}$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$)
 $\text{Б} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{В}$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$)
 $\text{В} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Г}$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$)
 $\text{Г} + \text{Zn/Hg} + \text{HCl} \rightarrow \text{Д}$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$)
 $\text{Д} + \text{сера, сильное нагревание} \rightarrow \text{Е}$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$)
360. Приведите все стадии синтеза соединения $\text{C}_{19}\text{H}_{14}$ и назовите его.
- фталевый ангидрид + нафталин/ $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{А}$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$)
 $\text{А} + \text{Zn/NaOH} \rightarrow \text{Б}$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$)
 $\text{Б} + \text{HF}$, нагрев $\rightarrow \text{В}$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}$)
 $\text{В} + \text{CH}_3\text{MgI}$, затем $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow \text{Г}$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$)
 $\text{Г} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Д}$ ($\text{C}_{19}\text{H}_{14}$)
361. Приведите все стадии синтеза соединения **Д** состава $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ и назовите его.
- толуол + фталевый ангидрид/ $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{А}$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$)
 $\text{А} + (\text{Zn} + \text{NaOH}) \rightarrow \text{Б}$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$)
 $\text{Б} + \text{HF}$, нагрев $\rightarrow \text{В}$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$)



362. Приведите все стадии синтеза соединения **К** состава $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Br}$ и назовите его.

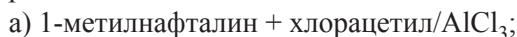


363. Органическое соединение **А** – исходное вещество для получения следующих продуктов:



Проанализировав эту схему превращений, определите химическую природу и структурные формулы всех продуктов реакций. Составьте схемы реакций.

364. Определите преимущественное направление указанных реакций:



2.18. Ароматические альдегиды и кетоны

365. (–)-Фелландраль ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) – терпеноид, содержащийся в эвкалиптовом масле. Он окисляется аммиачным комплексом серебра в (–)-фелландреновую кислоту ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$), которая легко присоединяет 1 моль водорода с образованием

дигидрофелландреновой кислоты ($C_{10}H_{18}O_2$). Синтезируется фелландраль следующим образом:

изопропилбензол + $H_2SO_4/SO_3 \rightarrow A$ ($C_9H_{12}O_3S$)

$A + KOH/\text{сплавливание} \rightarrow B$ ($C_9H_{12}O$)

$B + H_2/Ni \rightarrow B$ ($C_9H_{18}O$)

$B + K_2Cr_2O_7/H_2SO_4 \rightarrow \Gamma$ ($C_9H_{16}O$)

$\Gamma + KCN/H^+ \rightarrow Д$ ($C_{10}H_{17}NO$)

$Д + \text{уксусный ангидрид} \rightarrow E$ ($C_{12}H_{19}NO_2$)

$E + \text{нагрев (600 } ^\circ C) \rightarrow Ж$ ($C_{10}H_{15}N$) + CH_3COOH

$Ж + H_2SO_4/H_2O \rightarrow З$ ($C_{10}H_{16}O_2$)

$З + SOCl_2 \rightarrow И$ ($C_{10}H_{15}OCl$)

$И + \text{восстановление} \rightarrow \text{рацемический фелландраль}$

Изобразите структурные формулы фелландраля и всех промежуточных соединений.

366. Гидроперекись 1-метилциклогексанола была обработана кислотой, и в результате образовалось соединение состава $C_7H_{14}O_2$, дающее положительную пробу с CrO_3/H_2SO_4 и 2,4-динитрофенилгидразином. Какова структурная формула этого соединения и как его синтезировать?

367. Определите строение соединения состава $C_{10}H_{10}O$ и синтезируйте его. Оно присоединяет два атома брома, с фенилгидразином дает фенилгидразон, не реагирует с аммиачным комплексом оксида серебра, при окислении образует бензойную кислоту, а при озонировании – озонид. Одним из продуктов разложения последнего является бензальдегид.

368. Синтез различных галогенбензальдегидов непосредственно реакцией формилирования галогенбензолов или галогенированием бензальдегида затруднен. Был разработан обходной путь синтеза *орто*-хлорбензальдегида:

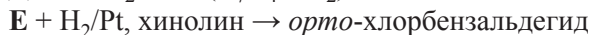
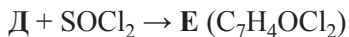
нафталин + $O_2/V_2O_5 \rightarrow A$ ($C_8H_4O_3$)

$A + NH_3, \text{нагрев} \rightarrow B$ ($C_8H_5NO_2$)

$B + NaOH, \text{затем кислота} \rightarrow B$ ($C_8H_7NO_3$)

$B + (Br_2 + NaOH) \rightarrow \Gamma$ ($C_7H_7NO_2$)

$\Gamma + HNO_2, \text{затем } CuCl \rightarrow Д$ ($C_7H_5O_2Cl$)



Изобразите структурные формулы всех промежуточных соединений и составьте схемы реакций.

369. Получите с наилучшим выходом 1,5-диамино-4,8-диоксиантрахинон из антрахинона.

370. Гидроперекись (*пара*-нитрофенил)дифенилметана была обработана минеральной кислотой. Изобразите структурные формулы конечных продуктов и приведите механизм этой реакции.

371. Докажите строение соединения состава $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NOBr}$ и объясните появление окраски при подкислении его соляной кислотой. Данное соединение может быть получено восстановлением вещества состава $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{NOBr}$. Последнее дает с гидроксиламином два изомерных оксима, а при сплавлении со щелочью образует *N*-этиланилин, натриевую соль *пара*-этиламинобензойной кислоты, натриевую соль 2-бром-4-метилбензойной кислоты и *мета*-бромтолуол.

372. Бензальдегид и малоновая кислота реагируют при 80°C в пиридине, образуя наряду с другими веществами углекислый газ и соединение **A** (выход 80 % от теоретического). Гидрирование 1,48 г соединения **A** на платиновом катализаторе при комнатной температуре и нормальном давлении приводит к получению соединения **B**, расход водорода составляет 0,25 л. Под действием полифосфорной кислоты соединение **B** (в условиях реакции ацилирования) образует соединение **B** и два изомерных побочных продукта – кислоты Γ_1 и Γ_2 . Выход кислот Γ_1 и Γ_2 можно повысить, увеличивая концентрацию соединения **B** в реакционной смеси, и, наоборот, разбавлением смеси их образование можно подавить.

Элементный анализ соединения **B**: С 81,8 %; Н 6,1 %; соответствующие значения для кислот Γ_1 и Γ_2 – 76,6 и 6,4 %.

Для нейтрализации 2,82 г кислоты Γ_1 и Γ_2 требуется 100 мл 0,1 М раствора гидроксида калия. Соединение **B** может быть

очищено перегонкой ($T_{\text{кип}} = 243\text{--}245\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{пл}} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$; плотность $1,09\text{ г/см}^3$). Молярная масса соединения **В**, определенная методом масс-спектрометрии, равна 132 г/моль .

Изобразите структурные формулы соединений **А**, **Б**, **В**, **Г**₁ и **Г**₂. Приведите альтернативные способы синтеза соединений **А** и **Б** с применением наиболее простых исходных веществ (в процессе синтеза должна образовываться как минимум одна связь С–С). Изобразите структурные формулы для продуктов следующих реакций:

В + гидроксиламин (катализатор – кислота);

В + фенилмагнийбромид, затем водный раствор кислоты;

В + бензальдегид/этилат натрия.

373. Ацетофенон является исходным соединением **А** для синтеза физиологически активного соединения **Г** по схеме:

ацетофенон

(стадия а) → *м*-нитроацетофенон

(стадия б) →

(стадия в) → *м*-оксиацетофенон

(стадия г) → *м*-ацетилфенилбензоат + Br₂ (CH₃COOH) →
→ **Б** + гексаметиленetetрамин → + HBr/H₂O →
→ + нейтрализация → **В** (C₈H₉NO₂) + H₂/кат. →
→ **Г** (C₈H₁₁NO₂)

Изобразите структурные формулы соединений **Б**, **В** и **Г**. Какие вещества были использованы на стадиях а, б, в, г? Изобразите структурные формулы соединений, которые образуются при обработке соединения **В** 10 % раствором соляной кислоты, 10 % раствором гидроксида натрия. Обозначьте в структурной формуле соединения **Г** центр хиральности и изобразите формулу, отражающую пространственное строение энантиомера *D*-ряда этого соединения.

374. Синтезируйте из бензола дибензилкетон.

375. Определите строение кристаллического соединения состава C₇H₅NO₃ с температурой плавления $43\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это соединение не растворяется в кислотах и щелочах; дает с фенилгидразином

соединение состава $C_{13}H_{11}N_3O_2$, с гидроксиламином – соединение состава $C_7H_6N_2O_3$; восстанавливает аммиачный комплекс серебра; при окислении перманганатом калия образует соединение состава $C_7H_5NO_4$, растворимое в щелочах. При обработке соединения $C_7H_5NO_4$ сульфидом натрия образуется соединение состава $C_7H_7NO_2$, которое после диазотирования и кипячения диазораствора переходит в соединение состава $C_7H_6NO_3$, дающее фиолетовое окрашивание с хлорным железом не только в водном, но и в спиртовом растворе.

376. Определите строение соединения состава $C_8H_9NO_2$ и синтезируйте его. Это соединение растворимо в кислотах и щелочах и дает фиолетовое окрашивание с раствором хлорного железа; восстанавливает аммиачный комплекс серебра; после обработки азотистой кислотой переходит в соединение $C_8H_8N_2O_3$; реагирует с хлористым ацетилом. При осторожном окислении продукта последней реакции образуется соединение $C_{10}H_{11}NO_4$, а после удаления ацетильной группы при перегонке с известью – N-метил-*пара*-аминофенол.
377. Определите строение соединения ароматического ряда состава C_8H_8O и синтезируйте его. Это соединение восстанавливает аммиачный комплекс серебра, с гидроксиламином дает оксим. При окислении исследуемого соединения образуется продукт $C_8H_6O_4$, реагирующий с пятихлористым фосфором с образованием соединения $C_8H_4O_2Cl_2$; при действии воды последнее регенерируется обратно в продукт $C_8H_6O_4$. При введении третьего заместителя можно получить только один изомер.
378. Определите строение кристаллического соединения состава $C_8H_7NO_3$. Это соединение в кислотах и щелочах не растворимо, дает реакцию с фуксинсернистой кислотой и реакцию серебряного зеркала. При окислении хромовой смесью превращается в соединение состава $C_8H_5NO_6$, которое после действия олова в соляной кислоте переходит в вещество состава $C_8H_7NO_4$, способное диазотироваться. Обработка

- дiazораствора спиртом дает изoфталевую кислоту. Если на полученное diaзосоединение подействовать цианистым калием в присутствии солей меди, а затем полученный продукт гидролизовать, то получится трехосновная (тримезиновая) кислота.
379. Определите строение соединения состава $C_9H_9NO_2$. Это соединение в щелочах не растворимо, с хлорным железом цветной реакции не дает, при воздействии азотистой кислоты diaзосоединения не образует. Реагирует с гидросиламином с образованием продукта состава $C_9H_{10}N_2O_2$ и дает реакцию серебряного зеркала. При обработке разбавленной минеральной кислотой при нагревании переходит в вещество, способное diaзотироваться. В продуктах данной реакции можно обнаружить уксусную кислоту. Если вышеуказанной обработке подвергнуть исследуемое соединение (но предварительно окисленное), то получается аминокислота – исходный продукт для синтеза индиго.
380. Определите строение соединения состава $C_9H_{10}O$, если известно, что оно восстанавливает аммиачный комплекс серебра, обесцвечивает раствор индиго, а с гидросиламином образует два изомерных оксима. При окислении этого соединения получается фталевая кислота, с трудом выделяющая воду при нагревании, а метиловый эфир этой кислоты имеет самую низкую в ряду других изомеров температуру плавления – $68\text{ }^{\circ}\text{C}$.
381. Определите строение соединения состава $C_9H_{11}NO_2$, если известно, что оно растворимо в щелочах и кислотах; с фенилгидразином образует соединение состава $C_{15}H_{17}N_3O$; с хлорным железом дает окрашивание; реагирует с азотистой кислотой, и при кипячении полученного продукта азот не выделяется; при окислении перманганатом калия получается вещество состава $C_9H_{11}NO_3$, которое при перегонке с известью дает *пара*-производное бензола.

382. Определите строение кристаллического соединения состава $C_{13}H_{11}N$ с температурой плавления $42\text{ }^{\circ}\text{C}$, плохо растворимого в воде, но хорошо растворимого в водном растворе спирта. Исследуемое соединение не диазотируется, при подкислении разбавленной кислотой гидролизуется, распадаясь на два соединения, из которых одно имеет состав C_6H_7N и способно диазотироваться, а другое, состава C_7H_6O , обладает сильным горько-миндальным запахом, способно давать оксимы, фенилгидразоны и восстанавливать аммиачный комплекс серебра.
383. Определите строение соединения состава $C_7H_4NClO_3$ и синтезируйте его. Это соединение реагирует с фенилгидразином, окисляется, присоединяя один атом кислорода, и переходит в кислоту состава $C_7H_4NClO_4$. При перегонке этой кислоты с гидроксидом натрия образуется *орто*-нитрохлорбензол. При дальнейшем хлорировании этой кислоты получается исключительно один изомер.
384. Определите строение соединения состава C_9H_9NO . Это соединение дает все характерные для альдегида реакции и обесцвечивает бромную воду. Если на данное соединение подействовать сначала азотистой кислотой, а затем нагреть его с водой и окислить, то получается продукт состава $C_7H_6O_3$. Тот же продукт образуется при нагревании фенолята калия в присутствии углекислоты.

2.19. Ароматические карбоновые кислоты и фенолы

385. Определите строение соединения состава $C_{11}H_{12}O_3$ ($T_{\text{кип}} = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$ при 11 мм рт. ст.). Это соединение реагирует с этилатом натрия, образует с фенилгидразином фенилгидразон, а последний при нагревании дает этиловый спирт и 1,3-дифенилпиразолон-5. При нагревании исследуемого соединения со слабой серной кислотой получается ацетофенон.

- Натриевое производное $C_{11}H_{12}O_3$ с йодом образует дибензоил-янтарный эфир.
386. Синтезируйте из бензола и неорганических реагентов соединение состава $C_8H_6O_5$, растворимое в воде. При нагревании этого соединения в закрытом сосуде выделяется углекислый газ и получается продукт состава $C_7H_6O_3$ с *мета*-расположением заместителей, который образует с йодистым метилом простые и сложные эфиры.
387. Определите строение соединения состава $C_6H_4O_5NCIS$ и синтезируйте его из бензола. Из этого соединения при обработке перегретым паром в присутствии серной кислоты получается продукт состава $C_6H_4O_2NCl$, не реагирующий со щелочью, алкоголятом натрия и аммиаком в мягких условиях. При восстановлении соединения $C_6H_4O_5NCIS$ сульфидом натрия получается продукт, который после diaзотирования и нагревания со спиртом дает *мета*- $C_6H_5O_3ClS$.
388. Синтезируйте из бензола соединение состава $C_8H_5O_6N$, если известно, что при взаимодействии его с карбонатом натрия выделяется углекислый газ, а при нагревании образуется внутренин ангидрид. Восстановленный продукт diaзотируется, качественной реакции на фенол не показывает. Все заместители смежные.
389. Соединение имеет состав $C_7H_7O_3SBr$. Оно растворимо в водном растворе гидроксида натрия с образованием монариевой соли. При окислении перманганатом калия переходит в соединение состава $C_7H_5O_5SBr$. Если по Вюрцу – Фиттигу галоген заменить на радикал, а затем полученное соединение окислить, то получится производное фталевой кислоты $C_8H_6O_7S$, которое после перегонки с цианистым калием и омыления превращается в 1,2,4-трикарбоновую кислоту бензола. Какие заместители имеются в данном соединении? Изобразите структурные формулы всех его изомеров и выберите две из них, удовлетворяющие образованию трехосновной кислоты. Составьте схему синтезов этих двух соединений.

390. Докажите строение соединения состава $C_{10}H_{12}O_2$. Это соединение легко окисляется на воздухе, обладает кислыми свойствами, реагирует с фенилгидразином и гидроксиламином; при окислении бихроматом калия образует продукт состава $C_8H_6O_5$, который не выделяет при нагревании воды и способен со щелочью давать вещество состава $C_8H_3O_5Na_3$. Исследуемое соединение может быть синтезировано из растворимого в щелочи производного кумола $C_9H_{12}O$, заместители которого обладают совпадающей ориентацией.
391. Определите строение соединения состава $C_7H_5O_7NS$, реагирующего со щелочью. Если это соединение сначала восстановить, а затем диазотировать и заместить диазогруппу водородом, то получится продукт состава $C_7H_6O_5S$. Сплавление последнего с цианистым калием и последующее омыление дают терефталевую кислоту. Если в исследуемом соединении удалить сульфогруппу и полученный продукт состава $C_7H_5O_4N$ восстановить, затем диазотировать и ввести в него по Зандмейеру карбоксильную группу, то получится фталевая кислота.
392. Синтезируйте соединение состава $C_6H_6O_5N_2S$, если известно, что в нем отсутствует гидроксильная группа и что оно реагирует со щелочами, образуя соли, и диазотируется. Если соль диазония прокипятить со спиртом, то получится продукт состава $C_6H_5O_5NS$. Если ацетильное производное исследуемого соединения восстановить и диазотировать, а диазосоединение нагреть со спиртом, получится *para*- $C_8H_9O_4NS$.
393. Предложите возможные способы синтеза 4-хлор-3-аминобензойной кислоты из *para*-хлортолуола и укажите наиболее рациональный.
394. Рассмотрите влияние заместителей на примере взаимодействия щелочи с 1,3,5-, 1,2,3-, 1,2,4-тринитробензолами.
395. Синтезируйте соединение состава $C_8H_{10}O_2$, растворимое в щелочах, в эфире и в спиртах. Это соединение:
- образует два ряда эфиров;
 - с пятихлористым фосфором дает соединение состава $C_8H_8Cl_2$;

- при окислении образует соединение состава *пара*-C₇H₆O₃, которое при нагревании разлагается на углекислый газ и продукт C₆H₆O;
 - может существовать в двух оптически активных формах.
396. Эвгенол представляет собой пахучее вещество гвоздики (*Eugenia caryophyllata*) и служит исходным сырьем для получения ванилина. Синтезируют эвгенол следующим образом:
- фенол + NaNO₃/H₂SO₄ → [A + A'] (C₆H₅NO₃)
 [A + A'] + перегонка с паром → A'
 A' + NaOH → Б (C₆H₄NO₃Na)
 Б + метиловый эфир толуолсульфоновой кислоты →
 → В (C₇H₇NO₃)
 В + сульфид натрия → Г (C₇H₉NO)
 Г + NaNO₂/HCl → Д (C₇H₇N₂OCl)
 Д + H₂O, нагрев → Е (C₇H₈O₂)
 Е + NaOH/CO₂, t° → Ж (C₈H₇O₄Na)
 Ж + HCl → З (C₈H₈O₄)
 З + CH₃OH/H⁺ → И (C₉H₁₀O₄)
 И + бромаллил/НО⁻ → К (C₁₂H₁₄O₄)
 К + перегруппировка Кляйзена → К'
 К' + H₂O/НО⁻ → Л (C₁₁H₁₂O₄)
 Л + нагрев → эвгенол (C₁₀H₁₂O₂)
- Изобразите структурные формулы всех промежуточных соединений и составьте схемы реакций.
397. Кониферилловый спирт состава C₁₀H₁₂O₃ получают из сока хвойных деревьев. Он растворим в водном растворе гидроксида натрия, но не в водном растворе бикарбоната натрия. Обработка кониферилового спирта:
- а) хлористым бензоилом и пиридином дает соединение состава А (C₂₄H₂₀O₅);
 - б) холодной бромисто-водородной кислотой дает соединение состава C₁₀H₁₁O₂Br;
 - в) горячей йодисто-водородной кислотой дает летучее соединение, идентифицированное как йодистый метил;
 - г) йодистым метилом и основанием дает соединение Б (C₁₁H₁₄O₃).

Соединения **А** и **Б** нерастворимы в разбавленном растворе гидроксида натрия и быстро обесцвечивают разбавленные растворы перманганата калия в воде и брома в тетрахлорметане. При озоноллизе кониферилового спирта образуется ванилин. Какова структурная формула кониферилового спирта?

398. Определите строение соединения состава $C_7H_8O_5N_2S$, если известно, что оно реагирует с азотистой кислотой с выделением азота, а при окислении дает продукт состава $C_7H_5O_7NS$ (заместители смежные), который при обработке перегретым паром образует вещество состава *орто*- $C_7H_5O_4N$. Если на исследуемое соединение подействовать галогеном в присутствии галогенидов металлов, то получится только один изомер.

399. Синтезируйте из бензола с наилучшим выходом 2,6-дибромбензойную кислоту.

400. Синтез сахарина – вещества, которое в 500 раз слаще сахара, включает следующие стадии:

толуол + $ClSO_3H \rightarrow$ жидкость **А** ($C_7H_7O_2SCl$) + твердое вещество **Б** ($C_7H_7O_2SCl$)

А + $NH_3 \rightarrow$ **В** ($C_7H_9O_2NS$)

В + $KMnO_4 \rightarrow$ **Г** ($C_7H_7O_4NS$)

Г + нагрев $\rightarrow$ сахарин ($C_7H_5O_3NS$)

сахарин + разб. $NaOH \rightarrow$ растворимый сахарин ($C_7H_4O_3NSNa$)

Изобразите структурные формулы всех промежуточных соединений и составьте схемы реакций.

401. Если гидроперекись $C_6H_5CH_2OOH$ обработать кислотой, то в реакционной смеси будет содержаться как фенол, так и бензальдегид. Каков вероятный механизм образования каждого продукта? Какие другие органические продукты будут присутствовать в смеси?

402. Хавибетол ($C_{10}H_{12}O_2$) встречается в листьях бетеля. Он растворим в водном растворе гидроксида натрия, но не в водном растворе бикарбоната натрия. Обработка хавибетолом:

а) диметилсульфатом и водным раствором гидроксида натрия дает продукт **А** ($C_{11}H_{14}O_2$);

б) горячей йодисто-водородной кислотой дает йодистый метил;

в) горячим концентрированным раствором основания дает продукт **Б** ($C_{10}H_{12}O_2$).

Продукт **А** не растворим в водном растворе гидроксида натрия и легко обесцвечивает разбавленный раствор перманганата калия и Br_2/CCl_4 . Обработка продукта **А** горячим концентрированным раствором основания дает продукт **В** ($C_{11}H_{14}O_2$). Озонолиз продукта **Б** приводит к получению изомера ванилина. Озонолиз продукта **В** дает вещество, идентичное веществу, получаемому при обработке ванилина диметилсульфатом. Какова структурная формула хавибетола?

403. Гординен ($C_{10}H_{15}NO$) – алкалоид, выделенный из прорастающего ячменя. Он растворим в разбавленной соляной кислоте и разбавленном гидроксиде натрия и вновь осаждается из щелочного раствора при пропускании углекислого газа; реагирует с бензолсульфохлоридом, образуя продукт **А**, растворимый в разбавленных кислотах. При обработке гординена диметилсульфатом в щелочной среде образуется продукт **Б**. Когда продукт **Б** окисляется щелочным раствором перманганата калия, получается анисовая кислота. Сильное нагревание продукта **Б** приводит к образованию *пара*-метоксистиrolа. Какие структурные формулы отвечают этим данным?

404. Соединение состава $C_9H_{11}NO_3$ обладает следующими свойствами:

- оно растворимо в кислотах и щелочах с образованием мононатриевого производного, но окрашивания с хлорным железом не дает;
- способно диазотироваться и после этого служить в качестве диазокомпоненты;
- при обработке газообразным йодоводородом превращается в продукт состава $C_7H_7NO_3$, уже дающий реакцию с $FeCl_3$ (в растворе может быть обнаружен йодистый этил);
- при перегонке с оксидом кальция и последующей обработке HI получается *мета*-аминофенол; после диазотирования,

удаления диазогруппы и аналогичной обработки HI образуется *мета*-оксибензойная кислота.

Изобразите структурную формулу исследуемого соединения.

405. Определите строение соединения состава $C_{11}H_{13}NO_6$. Это соединение при окислении не изменяется, в щелочах не растворяется и не дает ни цветной реакции с хлорным железом, ни реакции на нитрозогруппу. При обработке его йодисто-водородной кислотой получается продукт состава $C_9H_9NO_6$, а под воздействием аммиака – амид кислоты состава $C_9H_{10}N_2O_5$. Кроме того, известно следующее:

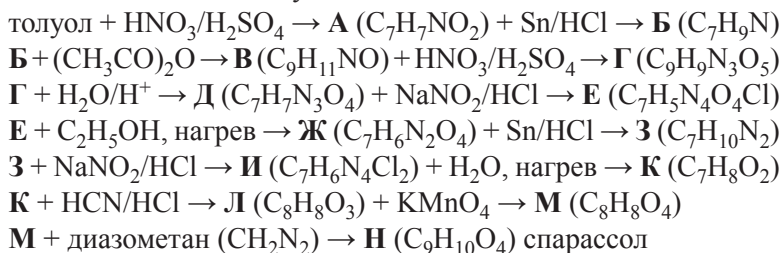
- подвергая исследуемое соединение щелочному омылению, получают продукт состава $C_9H_9NO_6$, который при воздействии сульфида натрия переходит в соединение состава $C_9H_{11}NO_4$. Продиазотировав и обработав диазосоединение в щелочном растворе гидратом закиси олова, получают вещество состава $C_9H_{10}O_4$, которое после воздействия йодисто-водородной кислоты превращается в 2,3-диоксибензойную кислоту;
- омылив, как указано выше, исследуемое соединение и получив продукт состава $C_9H_9NO_6$, последний подвергают перегонке с оксидом кальция. При этом получается соединение состава $C_8H_9NO_4$, которое после воздействия на него йодисто-водородной кислоты переходит в соединение состава $C_6H_5NO_4$. Восстановив его, продиазотировав и прокипятив диазораствор, получают 1,2,3-триоксибензол, или пирагаллол.

406. Определите строение соединения состава $C_{13}H_{10}O_3NSCl$, если известны следующие его свойства:

- это соединение растворимо в щелочах с образованием продукта состава $C_{13}H_9O_3NSClK$, но не растворимо на холоде в кислотах;
- не диазотируется;
- кипячение с разбавленными минеральными кислотами разрушает исследуемое соединение с образованием двух других соединений. Одно из них, состава $C_7H_5O_4SCl$,

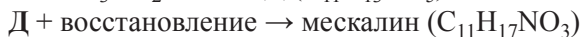
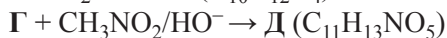
растворимо в щелочах с образованием соли и дает реакцию серебряного зеркала, при восстановлении водородом *in statu nascendi* теряет галоген и при окислении превращается в *орто*-сульфобензойную кислоту; если же его сначала окислить, а затем подвергнуть действию перегретого пара, то оно превращается в *пара*-хлорбензойную кислоту. Второе полученное при кислотном расщеплении соединение имеет состав C_6H_7N и способно диазотироваться.

407. Спарассол, полученный из растения *Sparassis ramose*, обладает фунгицидными свойствами. Его строение было подтверждено синтезом из толуола:



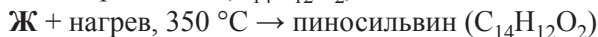
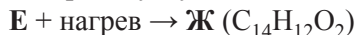
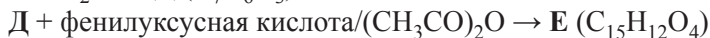
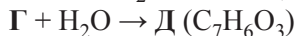
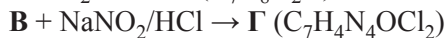
Изобразите структурные формулы спарассола и всех промежуточных соединений и составьте схемы реакций.

408. Определите строение соединения, если известно, что оно получено конденсацией фталевого ангидрида с соединением состава $C_6H_6SO_4$, которое при осторожном сплавлении со щелочью дает продукт состава $C_6H_6O_2$, растворимый в щелочах с образованием соли состава $C_6H_4O_2K_2$. Кроме того, известно, что соединение состава $C_6H_6SO_4$ при сульфировании или нитровании образует только один изомер.
409. Предложите наиболее короткий путь синтеза из толуола этилбензоата, *орто*-, *мета*- и *пара*-аминобензойных кислот.
410. Мескалин – алкалоид, выделенный из кактуса *Anhalonium Lewinii*. Этот кактус использовался в религиозных церемониях мексиканских индейцев. Его синтез был осуществлен по следующей схеме:
- галловая кислота + избыток $CH_3I/HO^- \rightarrow \text{А} (C_{11}H_{14}O_5)$



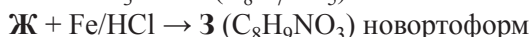
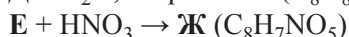
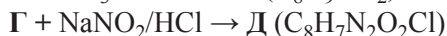
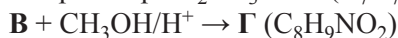
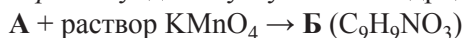
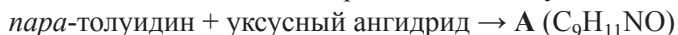
Изобразите структурные формулы мескалина и всех промежуточных соединений и составьте схемы реакций.

411. Пиносильвин впервые был выделен из древесины сосны *Pinus silvestris*. Данное вещество обуславливает устойчивость этого дерева к разрушающему действию грибов и насекомых. Синтезируют пиносильвин по следующей схеме:



Изобразите структурные формулы пиносильвина и всех промежуточных соединений и составьте схемы реакций.

412. Определите строение соединения **З** состава $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$. Назовите его. Составьте схемы реакций его получения.



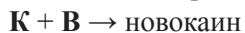
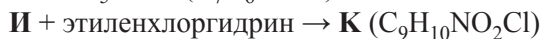
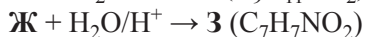
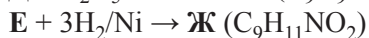
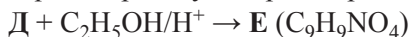
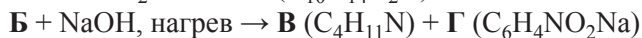
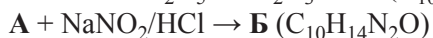
413. Из сульфаниловой кислоты, нитрита, серной кислоты и цинка с наилучшим выходом получите 1-окси-2-амино-4-сульфо-бензол.

2.20. Ароматические азотосодержащие соединения

414. Определите строение красителя кислого характера состава $C_{13}H_{12}SO_4N_2$ и синтезируйте его. Это соединение растворимо в воде и в щелочах; при восстановлении дает два продукта – C_7H_9N и $C_6H_7NO_4S$. Если первый продукт продиазотировать и соль диазония нагреть с цианидом меди (I), а затем омылить, то получается соединение, которое выделяет углекислый газ при взаимодействии с раствором карбоната натрия; при окислении же получается терефталевая кислота. Второй продукт – $C_6H_7NO_4S$ при десульфировании сульфогруппы и окислении дает хинон, а при удалении аминогруппы и сплавлении со щелочью образует соединение, дающее с хлоридом железа реакцию на гидроксильную группу.
415. Определите строение соединения состава $C_7H_6N_2O_4$. При нагревании этого соединения с азотной кислотой в присутствии серной получается исключительно один продукт, при окислении перманганатом калия образуется кислота $C_7H_4N_2O_6$, декарбоксилирование которой известью дает вещество состава $C_6H_4N_2O_4$. Последнее при восстановлении оловом в кислой среде переходит в соединение $C_6H_8N_2$, которое в разбавленной серной кислоте дает даже со следами азотистой кислоты интенсивное желтое окрашивание вследствие образования азокрасителя.
416. Определите строение соединения состава $C_{12}H_{10}ON_2$. Это соединение не растворимо в воде и в разбавленных кислотах, но растворимо в органических растворителях; при кипячении с оловом в спиртовом растворе соляной кислоты образует продукт состава $C_{12}H_{11}N$, раствор которого в концентрированной серной кислоте при прибавлении следов азотной кислоты окрашивается в синий цвет. При нагревании $C_{12}H_{10}ON_2$ с цинковой пылью (восстановлении) образуется несимметричный дифенилгидразин. Объясните появление синего окрашивания.

417. Синтезируйте из сульфаниловой кислоты краситель состава $C_{12}H_9ON_3Br_2$, при восстановлении распадающийся на два продукта – C_6H_7ON и $C_6H_6N_2Br_2$. Первый из них при диазотировании и нагревании образует гидрохинон, а второй при удалении аминогруппы с помощью диазотирования дает *мета*-дибромбензол. При нагревании продукта диазотирования образуется производное гидрохинона.

418. Обезболивающий эффект впервые был обнаружен у кокаина. Но данное вещество способно вызывать наркоманию (кокаиноманию) вследствие привыкания к нему нервной системы. Этим объясняются поиски лишенных данного недостатка анестетиков. Таким синтетическим анестетиком является новокаин. Его получают по следующей схеме:



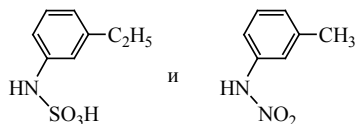
Изобразите структурные формулы новокаина и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций.

419. Определите состав смеси, если из нее были выделены два соединения. Первое – легко диазотируемое соединение состава C_6H_7NO , при замене диазогруппы водородом оно образует фенол, а при окислении – продукт состава $C_6H_4O_2$ желтого цвета, легко восстанавливаемый в бесцветное вещество состава $C_6H_6O_2$. Второе соединение, выделенное из этой смеси, является изомером соединения $C_6H_6O_2$ и представляет собой бесцветные иглы, а при сплавлении с фталевым

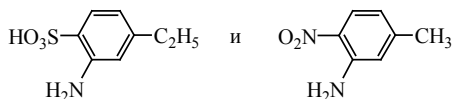
- ангидридом образует продукт состава $C_{20}H_{12}O_5$, растворяющийся в щелочах с зеленой флуоресценцией.
420. Определите строение красителя состава $C_{12}H_9O_6N_3S$, который при восстановлении образует два продукта – $C_6H_7O_3NS$ и $C_6H_6O_3N_2$. Первый из них по свойствам идентичен сульфаниловой кислоте, а второй при замещении аминогруппы водородом дает *мета*-нитрофенол. Если второй продукт прометиловать, а затем заменить нитрогруппу на водород путем восстановления и диазотирования, получается *пара*-диметиламинофенол.
421. Определите строение соединения состава $C_{12}H_{12}N_2$, представляющего собой бесцветные кристаллы с $T_{пл} = 126^\circ C$. Это соединение окисляется в продукт состава $C_{12}H_{10}N_2$, обладающий ярко-красной окраской; не образует при действии азотистой кислоты диазосоединения; неорганической кислотой переводится в соединение того же состава, но с другими свойствами. Последнее соединение имеет $T_{пл} = 128^\circ C$ и при действии азотистой кислоты образует *бис*-диазосоединение, при кипячении которого со спиртом получается продукт состава $C_{12}H_{10}$ с $T_{пл} = 70^\circ C$. Синтезируйте продукт $C_{12}H_{10}$.
422. Определите строение соединения состава $C_6H_3N_2O_4Cl$. При кипячении этого соединения с разбавленной щелочью хлор заменяется на гидроксильную группу, причем получившееся соединение состава $C_6H_4N_2O_5$ дает фенольную реакцию с хлорным железом. Подвергая последнее соединение действию олова и соляной кислоты, получают продукт состава $C_6H_8N_2O$. При действии на соединение $C_6H_4N_2O_5$ сульфида натрия получают два продукта одинакового состава – $C_6H_6N_2O_3$, но различные по свойствам. Если подвергнуть их порознь действию азотистой кислоты и обработать диазосоединение спиртом, будут получены *орто*-нитрофенол и *пара*-нитрофенол.
423. Синтезируйте соединение состава $C_7H_8O_2N_2$, если известно, что в исходном продукте отсутствует гидроксильная группа и что это соединение способно к диазотированию. Обработка

диазосоединения спиртом дает вещество состава $C_7H_7O_2N$, окисление которого приводит к получению бензойной кислоты.

424. Определите строение красителя состава $C_{13}H_{12}O_2N_2$, при восстановления которого образуются два растворимых в щелочах продукта: *para*- C_6H_7ON и C_7H_9ON . При удалении из второго продукта аминогруппы получается *орто*-крезол, а при удалении метильной группы – *para*-аминофенол.
425. Синтезируйте из нафталина 2-амино-4-сульфо- α -нафтол.
426. Смесь двух соединений



перегруппировывается в кислой среде при обычной температуре с образованием



Приведите механизмы этих реакций.

427. Определите строение соединения состава $C_6H_6N_2O_3$. Это соединение не реагирует с хлороформом и гидроксидом калия, а при воздействии серной кислоты изомеризуется в продукт, реагирующий с азотистой кислотой и хлороформом в присутствии гидроксида калия. При восстановлении исследуемого соединения получается продукт состава $C_6H_6N_2O_2$. Этот же продукт получается при нитровании и восстановлении нитробензола.
428. Определите строение соединения состава C_7H_9NO и синтезируйте его. Это соединение реагирует с металлическим натрием; не растворимо в щелочи; диазотируется и сочетается с образованием красителя без побочных продуктов.

429. Определите строение соединения состава $C_{10}H_7O_3N$ и синтезируйте его. Это соединение не окрашено и реагирует с щелочью. При реакции азосочетания азогруппа встает в положение 2. Железо с соляной кислотой восстанавливает исследуемое соединение в соединение $C_{10}H_9ON$, а заместители находятся в разных ароматических ядрах и в положениях 1 и 5.
430. Определите строение соединения состава $C_7H_6O_2NBr$ и синтезируйте его. Это соединение обладает весьма раздражающим запахом и при нагревании со щелочью дает продукт состава $C_7H_7O_3N$. При восстановлении исследуемого соединения в щелочной среде может образоваться производное азобензола, а при окислении – соединение *para*- $C_7H_5O_4N$, которое не дает с хлорным железом качественной реакции на фенол.
431. Определите строение соединения состава $C_7H_8O_2N_2$ и синтезируйте его. Это соединение в щелочах нерастворимо, легко восстанавливается в продукт состава $C_7H_{10}N_2$ и способно диазотироваться. При его диазотировании и нагревании с гидратом закиси олова получается соединение состава $C_7H_7O_2N$, относящееся к *орто*-ряду. Если исследуемое соединение нагреть с уксусным ангидридом, а затем восстановить, продиазотировать и на соль диазония подействовать гидратом закиси олова в щелочной среде, то после омыления получится твердое вещество состава C_7H_9N .
432. Определите строение соединения состава $C_8H_{10}ON_2$, представляющего собой ярко-зеленые кристаллы с $T_{пл} = 85^\circ C$. При нагревании с раствором гидроксида натрия это соединение распадается на два продукта: первый продукт имеет состав $C_6H_5O_2N$, легко растворим в щелочи и является таутомером веществу, полученному из *para*-хинона и одной молекулы гидроксиламина; второй продукт имеет состав C_2H_7N , в водном растворе обладает сильными щелочными

свойствами и при воздействии азотистой кислоты превращается в соединение состава $C_2H_6ON_2$.

433. Соединение состава $C_{10}H_{16}N_2$ обладает следующими свойствами:

- а) растворимо в воде, причем раствор окрашивает красный лакмус в синий цвет;
- б) при действии азотистой кислоты дает продукт состава $C_{10}H_{14}O_2N_4$;
- в) согласно данным исчерпывающего метилирования способно принять три метильные группы.

Изобразите три возможные структурные формулы исследуемого соединения, если известно, что окисление его перманганатом калия в нейтральном растворе приводит к получению продукта состава $C_9H_{11}O_2N$, растворимого в щелочах с образованием моносодовой соли. Исчерпывающее метилирование показывает, что окисленный продукт может дать лишь аммониевое основание, т. е. может принять только одну метильную группу. Как осуществить синтез *орто*-изомера исследуемого соединения?

434. Синтезируйте из нафталина 5-амино-8-сульфо- α -нафтол.

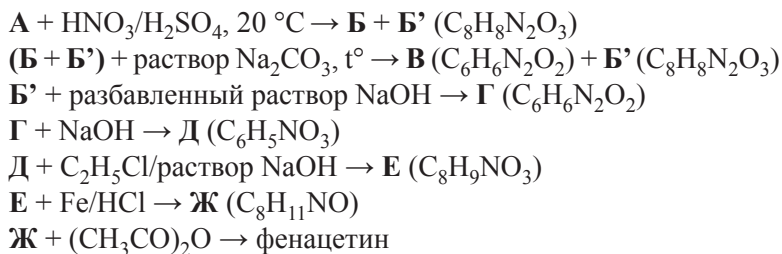
435. Определите строение соединения состава $C_6H_5N_2O_2Br$, если известно следующее:

- при восстановлении водородом в момент выделения оно превращается в *пара*-фенилендиамин;
- диазотируя и удаляя диазогруппу и подвергая затем лишенный аминогруппы продукт восстановлению при помощи сульфида натрия, получают соединение состава C_6H_6NBr ; вновь диазотируя продукт восстановления и заменяя диазогруппу бромом, получают *орто*-дибромбензол.

436. Определите строение соединения состава $C_8H_{11}NO$ и синтезируйте его. Это соединение растворяется в щелочах и не дает цветной реакции с хлорным железом. При действии азотистой кислоты исследуемое соединение образует диазосоединение. При кипячении с водой диазосоединение

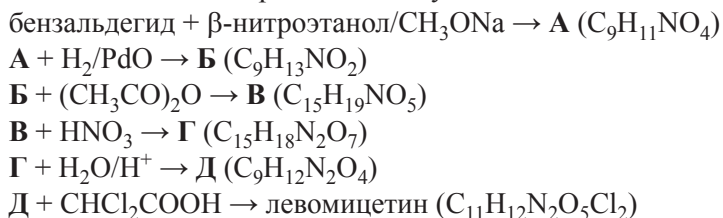
образует соединение состава $C_8H_{10}O_2$, которое после обработки йодисто-водородной кислотой переходит в продукт $C_6H_6O_2$, легко растворимый в щелочах. При действии окислителей (например, хлорного железа) данный продукт легко отдает два атома водорода, переходя в соединение $C_6H_4O_2$, которое при взаимодействии с гидроксиламином дает оксим. Соединение $C_6H_4O_2$ может быть получено также окислением анилина хромовой смесью.

437. Определите преимущественное направление нитрования при взаимодействии с нитрующей смесью следующих соединений: бензонитрил; анизол; α, α, α -трифтортолуол; анилин. Назовите причины образования продуктов в каждом случае.
438. Определите строение соединения состава $C_{13}H_{14}N_2$. Это соединение при воздействии азотистой кислоты диазотируется, а диазораствор превращается при кипячении в соединение состава $C_{13}H_{12}O_2$. При окислении последнего образуется продукт состава $C_{13}H_{10}O_3$. Этот продукт окисления является производным вещества, которое можно получить или по реакции Фриделя – Крафтса из бензола и бензоилхлорида, или перегонкой кальциевой соли бензойной кислоты. При воздействии гидроксиламина продукт $C_{13}H_{10}O_3$ образует оксим, не имеющий стереоизомерных форм.
439. Определите строение соединения состава $C_{12}H_{12}N_2$. Это соединение способно диазотироваться. Если вместо диазогруппы в него ввести карбоксильные группы, то получится соединение состава $C_{14}H_{10}O_4$. При перегонке последнего с гашеной известью образуется продукт состава $C_{12}H_{10}$, а при перегонке с негашеной известью – продукт состава $C_{13}H_8O$.
440. При поиске противохолерочных средств высокую эффективность показал *пара*-этоксиацетанилид, введенный в практику под названием фенацетин. Его получают по следующей схеме:
- анилин + уксусный ангидрид $\rightarrow$ А (C_8H_9NO)



Изобразите структурные формулы фенацетина и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций.

441. Левомецетин – антибиотик, применяющийся для лечения сыпного тифа, паратифа, бруцеллеза. Обнаружен в 1947 г. в культурной жидкости актиномицета *Streptomyces venezuele*, а затем был синтезирован по следующей схеме:



Изобразите структурные формулы левомецетина и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций. Изобразите все пространственные изомеры левомецетина.

442. Получите из толуола *мета*-нитротолуол.

443. Определите строение соединения состава $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ и синтезируйте его. Это соединение имеет желтый цвет, не растворимо в воде, но растворимо в разбавленной щелочи (с оранжевым окрашиванием). При его восстановлении получают два продукта – $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ и $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$. Первый из них при диазотировании и нагревании с водой образует фенол, а второй при окислении хромовой смесью дает метил-*пара*-бензохинон. При диазотировании продукта $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ и нагревании со спиртом получается *мета*-крезол.

2.21. Гетероциклические соединения

444. Приведите схему синтеза пиридина по Ганчу.
445. 2-Метилпиридин (α -пиколин) в присутствии хлористого цинка был подвергнут конденсации с бензальдегидом при 200 °С. Полученный продукт подвергли озонолизу и омылению. Из реакционной массы были выделены два вещества. Изобразите структурную формулу продукта конденсации. Какие вещества должны образоваться при действии едкого натрия на производное пиридина, полученное после озонолиза? Какое соединение получается при нагревании производного пиридина с 2-метилпиридином при 200 °С с хлористым цинком?
446. Синтезируйте конииин из бромистого аллила через пиридин.
447. Определите строение соединения состава $C_5H_{11}N$ и синтезируйте его. Это соединение реагирует с кислотами, образуя соли; с бромной водой не реагирует; с йодистым метилом дает соль четвертичного аммониевого основания состава $C_6H_{14}NI$. Основание, получаемое под воздействием влажного оксида серебра, при нагревании распадается с образованием воды и ненасыщенного амина состава $C_6H_{13}N$. Этот амин при исчерпывающем метилировании, а затем действии влажного оксида серебра образует основание состава $C_7H_{17}NO$, которое при нагревании распадается на триметиламин и дивинил.
448. Из продуктов окисления хромовым ангидридом алкалоида атропина выделена кислота состава $C_8H_{13}NO_4$. Определите строение этой кислоты, если известно, что она реагирует со щелочью и кислотами, образуя соли, а с метиловым спиртом дает сложный эфир состава $C_{10}H_{17}NO_4$, не реагирующий с бромной водой. При окислении хромовой смесью эта кислота образует N-метилсукцинимид. Метиловый эфир кислоты с йодистым метилом дает соль четвертичного аммониевого основания состава $C_{11}H_{20}NO_4I$. Это основание, получаемое при воздействии влажного оксида серебра на

последнюю соль, при нагревании распадается на воду и метиловый эфир ненасыщенной третичной аминокислоты состава $C_{11}H_{19}NO_4$, которая при вторичном исчерпывающем метилировании, а затем при воздействии влажного оксида серебра образует основание состава $C_{12}H_{23}NO_5$. Последнее распадается при нагревании на воду, триметиламин и ненасыщенный, диенового ряда, эфир состава $C_9H_{12}O_4$. Эфир этот при последовательном омылении и восстановлении образует нормальную пимелиновую кислоту.

449. Определите строение жидкого соединения состава $C_8H_{17}N$ и синтезируйте его. Это соединение с кислотами дает соли; реагирует с хлористым бензоилом в присутствии щелочи; присоединяет йодистый метил, образуя при этом соль четвертичного аммониевого основания состава $C_{10}H_{22}NI$. Основание, получаемое при воздействии влажного оксида серебра на данную соль, при нагревании распадается на воду и смесь ненасыщенных аминов состава $C_{10}H_{21}N$, которая при вторичном метилировании, а затем при воздействии влажного оксида серебра образует основание состава $C_{11}H_{25}NO$, распадающееся при нагревании на воду, триметиламин и октадиен-1,4. Сама исследуемая жидкость при нагревании с оксидом серебра теряет шесть атомов водорода и дает соединение состава $C_8H_{11}N$, которое окисляется хромовой смесью до одноосновной кислоты $C_6H_5NO_2$.

450. Тропиновая кислота $C_8H_{13}NO_4$ образуется при расщеплении алкалоида атропина. Эквивалент нейтрализации этой кислоты равен 94. Она не реагирует с бензолсульфохлоридом, с холодным разбавленным раствором перманганата калия и с раствором брома в тетрахлорметане. Исчерпывающее метилирование дает следующие результаты:

тропиновая кислота + $CH_3I \rightarrow A (C_9H_{16}NO_4I)$

$A + Ag_2O$, затем нагревание $\rightarrow B (C_9H_{15}NO_4)$

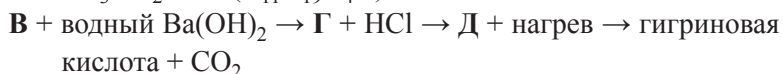
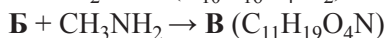
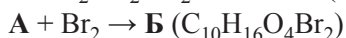
$B + CH_3I \rightarrow B (C_{10}H_{18}NO_4I)$

$B + Ag_2O$, затем нагревание $\rightarrow \Gamma (C_7H_8O_4) + (CH_3)_3N + H_2O$

$\Gamma + H_2/Ni \rightarrow$ пимелиновая кислота

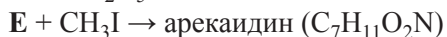
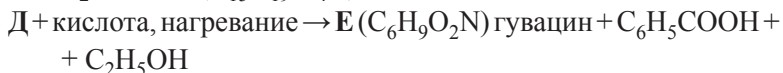
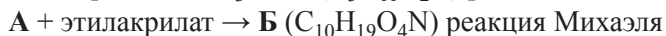
Изобразите структурные формулы тропиновой кислоты и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций.

451. Алкалоид гигрин состава $C_8H_{15}NO$ не растворим в водной щелочи, но растворим в соляной кислоте. Он не реагирует с бензолсульфохлоридом, но реагирует с фенилгидразином с образованием фенилгидразона. При воздействии на гигрин смеси едкого натрия и йода выпадает желтый осадок и образуется карбоновая кислота состава $C_7H_{13}NO_2$. Окисление гигрина хромовым ангидридом в жестких условиях дает гигриновую кислоту состава $C_6H_{11}NO_2$. Гигриновую кислоту можно синтезировать:



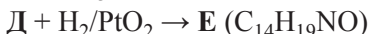
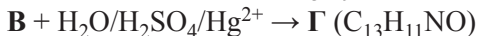
Изобразите структурные формулы гигрина, гигриновой кислоты и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций.

452. Алкалоид орехов бетеля арекаидин состава $C_7H_{11}O_2N$ получается следующим способом:



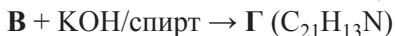
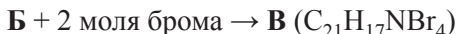
Изобразите структурные формулы арекаидина и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций. Что дает гувацин при дегидрировании?

453. Изобразите структурную формулу соединения **Е**, синтезированного по приведенной ниже схеме.



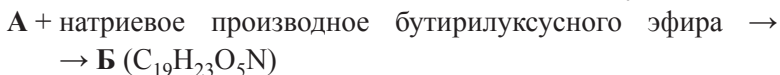
Изобразите структурные формулы всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций.

454. Алкалоид лобеланин ($\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$) возбуждает дыхание, благодаря чему он применяется при удушении, отравлении газами. Его можно синтезировать по следующей схеме:



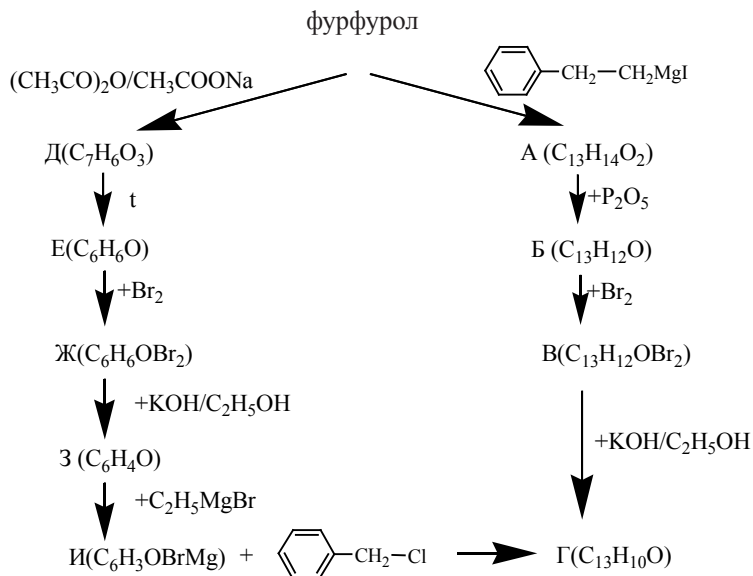
Изобразите структурные формулы лобеланина и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций.

455. γ -Коницеин ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$) выделен из растения болиголов. Его строение было подтверждено синтезом из 1,3-дибромпропана:



Изобразите структурные формулы γ -коницеина и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций.

456. Антибиотик карлина-оксид является составной частью эфирного масла, получаемого из растения *Carlina acaulis*. Карлина-оксид можно синтезировать из фурфурола двумя способами:

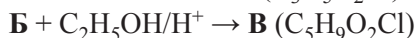
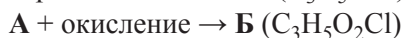
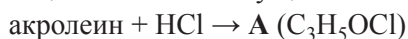


Изобразите структурные формулы карлина-оксида и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций.

457. Алкалоид конгидрин состава $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}$ был обнаружен в 1856 г. в растении болиголов. Он способен взаимодействовать с 2 молями йодистого метила; с избытком йодистого метилмагния выделяет 2 моля метана; при действии бромистого водорода образуется соединение состава $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NBr}$, а при перегонке с цинковой пылью – конииин. При окислении конгидрина образуется α -пипиколиновая кислота, а при дегидрировании над платиной – пиридил-2-пропанон.

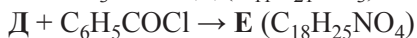
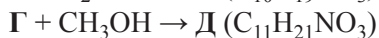
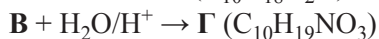
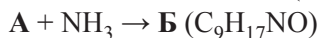
Изобразите структурные формулы конгидрина и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций. В виде скольких изомеров может существовать конгидрин?

458. Антипирин является жаропонижающим средством. Впервые он был получен в 1883 г. Л. Кнорром и прошел фармацевтические испытания на фабрике Hochster Farbwerke. После успешных испытаний препарат запустили в производство, и зимой 1889/90 г. он дал блестящие результаты при эпидемии инфлюэнцы. Его синтез осуществлялся по следующей схеме:



Изобразите структурные формулы антипирина и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций.

459. Эйкаин, обладающий местноанестезирующими свойствами, синтезируется по следующей схеме:



Изобразите структурные формулы эйкаина и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций.

460. Лобелин (алкалоид, выделенный из растения *Lobelia inflata*) обладает свойством возбуждать дыхательные центры

и применяется в медицине для облегчения дыхания. Его строение было установлено Г. Виландом (1921 г.):

лобелин ($C_{22}H_{27}NO_2$) + восстановление $\rightarrow$ лобеланидин ($C_{22}H_{29}NO_2$)

лобелин + окисление $\rightarrow$ лобеланин ($C_{22}H_{25}NO_2$) + $CH_3I \rightarrow A$

A ($C_{23}H_{28}NO_2I$) + $Ag_2O \rightarrow B$ ($C_{23}H_{29}NO_3$) + нагрев $\rightarrow$
 $\rightarrow B$ ($C_{23}H_{27}NO_2$)

$B + CH_3I \rightarrow \Gamma$ ($C_{24}H_{30}NO_2I$) + $Ag_2O \rightarrow D$ ($C_{24}H_{31}NO_3$)

$D + \text{нагрев} \rightarrow E$ ($C_{21}H_{20}O_2$) + $H_2/Ni \rightarrow$ 1,7-дibenзоилгептан

Изобразите структурные формулы лобелина, лобеланина и лобеланидина и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций. Какова конфигурация этих алкалоидов, если лобеланин и лобеланидин оптически недеятельны (являются *мезо*-формами)?

461. Определите строение соединения состава $C_6H_{12}O$. Это соединение не реагирует с металлическим натрием; не выделяет газ с этилмагнийбромидом; не изменяется при нагревании с водой. С йодистым водородом оно образует продукт состава $C_6H_{13}OI$, переходящий при омылении в вещество состава $C_6H_{14}O_2$. Последнее окисляется в соединение состава $C_6H_{10}O_4$, теряющее при нагревании воду с образованием продукта состава $C_6H_8O_3$, который при нагревании с концентрированным аммиаком и цинковой пылью образует 3,4-диметилпиррол. Из соединения $C_6H_{10}O_4$ при перегонке с известью получается *n*-бутан.

462. β -Метилпиррол обработали избытком йодистого метила. После этого полученный продукт подвергли нагреванию с едким калием. Изобразите структурные формулы продуктов распада кольца, если строение исходного соединения несимметрично. Составьте полную схему превращения. Полученные продукты реакции были подвергнуты обработке избытком йодистого метила и затем нагреванию с едким калием. Изобразите структурную формулу конечного продукта расщепления.

463. Определите строение соединения состава $C_8H_{14}O_2$. Известно, что оно не присоединяет бром; не реагирует с металлическим натрием; не изменяется при нагревании с разбавленными кислотами. При нагревании с аммиаком дает продукт состава $C_8H_{13}N$. Последний не обладает основными свойствами, а при окислении дает почти чистую уксусную кислоту.
464. Определите строение соединения состава $C_5H_6O_3$ с $T_{пл} = 32^\circ C$. Это соединение реагирует с водой (быстрее при кипячении), с этиловым спиртом образует сложный эфир состава $C_9H_{14}O_4$, с гидроксидом натрия дает соль, при перегонке которой с сульфидом P_2S_5 получается β -метилтиофен.
465. Докажите строение соединения состава C_6H_9N с $T_{пл} = 165^\circ C$ и синтезируйте его. Это соединение с кислотами солей не образует; реагирует на холоде с металлическим калием с выделением водорода; не присоединяет галогеналкилов; с бромом в разбавленных растворах выделяет бромистый водород; при восстановлении цинковой пылью в среде уксусной кислоты дает продукт состава $C_6H_{13}N$. При воздействии на исследуемое соединение гидроксилamina в присутствии щелочи образуется диоксим состава $C_6H_{12}N_2O_2$. Последний после отщепления двух молекул гидроксилamina в присутствии водных кислот можно осторожным окислением перевести в метиллевулиновую кислоту.
466. Определите строение бесцветной остропахучей жидкости состава $C_4H_6O_2$ и синтезируйте ее. Эта жидкость реагирует с кислым раствором сернисто-кислого натрия; с аммиачным комплексом серебра дает реакцию серебряного зеркала; при нагревании с водоотнимающими средствами выделяет молекулу воды и фуран.
467. Из продукта сухой перегонки животных остатков – костяного масла – выделена жидкость с $T_{кип} = 145^\circ C$ состава C_6H_7N . Эта жидкость:
- с кислотами дает соли (реагирующие с бромом при нагревании с выделением бромистого водорода);

- присоединяет галоидные алкилы, образуя соли четырехзамещенного основания;
- присоединяет шесть атомов водорода в присутствии никеля;
- при окислении (CrO_3 , KMnO_4) образует одноосновную кислоту состава $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}$.

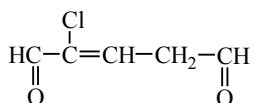
Продукт гидрогенизации исследуемой жидкости реагирует с хлористым бензоилом в присутствии щелочи, образуя соединение $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCOC}_6\text{H}_5$. Окисление последнего с помощью KMnO_4 дает β -метил- δ -бензоиламиновалерьяновую кислоту.

468. Из экстракта жареного кофе выделено масло состава $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, не реагирующее ни со щелочью, ни с гидросиламином. При воздействии на это масло метилмагнийбромидом выделяется метан, с уксусным ангидридом оно дает сложный эфир состава $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$. На бром масло реагирует с выделением бромистого водорода. С метиловым спиртом, насыщенным хлористым водородом, образует диметилацеталь δ -метоксилевулинового альдегида, при кипячении которого с разбавленной соляной кислотой получается левулиновая кислота. При воздействии на масло водорода в присутствии никелевого катализатора образуется соединение состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. Определите строение этого масла.

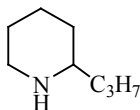
469. Определите строение соединения состава $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Это соединение образует при нагревании со спиртом сначала продукт состава $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$, а затем продукт состава $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Перейти от исследуемого соединения к циклическому кетону не удастся, но при нагревании оно теряет воду, образуя кристаллический продукт состава $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$, который при воздействии аммиака переходит в соединение кислого характера состава $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. При восстановлении последнего получается тетраметилпирролидин.

470. Определите строение соединения состава $\text{C}_5\text{H}_4\text{OS}$. Это соединение представляет собой жидкость с $T_{\text{кип}} = 198^\circ\text{C}$; имеет запах миндаля; обладает многими свойствами алифатических альдегидов; дает реакцию серебряного зеркала; присоединяет

цианистый водород; образует кристаллическое соединение с бисульфитом натрия; легко окисляется даже под влиянием кислорода воздуха в кислоту состава $C_5H_4O_2S$. Едкая щелочь переводит исследуемое соединение в спирт состава C_5H_6OS и в кислоту состава $C_5H_4O_2S$. С диметиланилином соединение C_5H_4OS дает лейкосоединение красителя зеленого цвета, а на бром реагирует только с выделением бромистого водорода. Получают данное соединение из H_2S и α -хлорглутаконового альдегида:



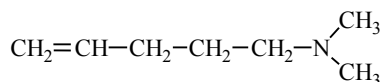
471. При изучении алкалоида кониина состава $C_8H_{17}N$ установлено, что он является производным пиперидина, содержащего пропильный радикал:



Но осталось неизвестным, какое строение имеет данный радикал. Для выяснения этого вопроса был применен метод исчерпывающего метилирования и изучено строение образующегося в конечном результате углеводорода. Примените к данному соединению метод исчерпывающего метилирования, взяв в качестве реагентов йодистый метил и влажный оксид серебра. Какое строение имеет пропильный радикал в кониине, если полученный из него в результате применения метода исчерпывающего метилирования углеводород C_8H_{14} (конилен) дал при гидрировании углеводород октан C_8H_{18} нормального строения?

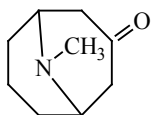
472. Для изучения строения алкалоида была применена реакция исчерпывающего метилирования с последующей обработкой

влажным оксидом серебра; после нагревания получено соединение



Какую структурную формулу имеет исходное гетероциклическое соединение?

473. Синтезируйте по Скраупу 2-метил-1-азафенантрен. Приведите механизм реакции, изобразите структурные формулы всех промежуточных соединений.
474. Составьте схему (со всеми промежуточными стадиями) синтеза 5,5'-диброминдиго исходя из толуола.
475. Изобразите структурные формулы соединений **А** – **К** и составьте схемы всех приведенных реакций.



+ восстановление → **А** ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$, спирт)

- А** + нагрев → **Б** ($\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$)
Б + CH_3I , затем Ag_2O → **В** ($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}$)
В + нагрев → **Г** ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$)
Г + CH_3I , затем Ag_2O → **Д** ($\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}$)
Д + нагрев → **Е** (C_8H_{10})
Е + Br_2 → **Ж** ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}_2$)
Ж + диметиламин → **З** ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2$)
З + CH_3I , затем Ag_2O → **И** ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$)
И + нагрев → **К** (C_8H_8)
476. Определите строение соединения **А**.
мета-толуидин + глицерин/Скрауп → **А** ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$)
 Уточните структурную формулу соединения **А**, используя нижеприведенные данные:
 2,3-диаминотолуол + глицерин/Скрауп → **Б** ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$)
Б + NaNO_2/HCl , затем H_3PO_2 → **А**

477. Плазмохин (памаквин) – противомалярийный лекарственный препарат. Он был синтезирован следующим образом:

этиленоксид + диэтиламин $\rightarrow$ **A** ($C_6H_{15}ON$)

A + $SOCl_2 \rightarrow$ **B** ($C_6H_{14}NCl$)

B + натрацетоуксусный эфир $\rightarrow$ **B** ($C_{12}H_{23}O_3N$)

B + разбавленная H_2SO_4 , слабое нагревание $\rightarrow$ **Г** ($C_9H_{19}ON$)

Г + $H_2/Ni \rightarrow$ **Д** ($C_9H_{21}ON$)

Д + концентрированная $HBr \rightarrow$ **Е** ($C_9H_{20}NBr$)

4-амино-3-нитроанизол + глицерин/Скрауп $\rightarrow$ **Ж** ($C_{10}H_8N_2O_3$)

Ж + ($Sn + HCl$) $\rightarrow$ **З** ($C_{10}H_{10}ON_2$)

Е + **З** $\rightarrow$ плазмохин ($C_{19}H_{29}ON_3$)

Изобразите структурные формулы плазмохина и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций.

478. (–)-Никотин, алкалоид табака, можно получить следующим путем:

никотиновая кислота + $SOCl_2 \rightarrow$ никотиноилхлорид (C_6H_4ONCl)

никотиноилхлорид + $C_2H_5OCH_2CH_2CH_2CdCl \rightarrow$ **A** ($C_{11}H_{15}O_2N$)

A + $NH_2OH \rightarrow$ **B** ($C_{11}H_{16}O_2N_2$)

B + $Zn/CH_3COOH \rightarrow$ **B** ($C_{11}H_{18}ON_2$)

B + $HBr \rightarrow$ **Г** ($C_9H_{13}N_2Br$) + этиловый спирт

Г + $NaOH \rightarrow$ **Д** ($C_9H_{12}N_2$)

Д + $CH_3I \rightarrow$ (±)-никотин ($C_{10}H_{14}N_2$)

(±)-никотин + (+)-винная кислота $\rightarrow$ **Г'** + **Д'** (для обоих $C_{14}H_{20}N_2O_6$)

Г' + $NaOH \rightarrow$ (–)-никотин + тартрат натрия

Изобразите структурные формулы (±)-никотина и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций.

479. Строение молекулы алкалоида папаверина ($C_{20}H_{21}NO_4$) было установлено путем следующего синтеза:

3,4-диметоксибензилхлорид + $KCN \rightarrow$ **A** ($C_{10}H_{11}NO_2$)

A + $H_2/Ni \rightarrow$ **B** ($C_{10}H_{15}NO_2$)

А + водная кислота, нагрев $\rightarrow$ **В** + $\text{PCl}_5 \rightarrow$ **Г** ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$)

Б + **Г** $\rightarrow$ **Д** ($\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_5$)

Д + P_2O_5 , $t^\circ \rightarrow$ **Е** ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_4$)

Е + Pd , $200^\circ\text{C} \rightarrow$ папаверин

Изобразите структурные формулы папаверина и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций.

480. Синтез лаудозина был осуществлен А. Пиктэ и М. Финкельштейном в 1911 г. Это вещество можно синтезировать из ванилина:

ванилин + $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow$ **А** ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$)

А + $\text{CH}_2=\text{O}/\text{NaOH} \rightarrow$ **Б** ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$)

Б + $\text{PBr}_3 \rightarrow$ **В** ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$)

В + $\text{KCN} \rightarrow$ **Г** ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$)

Г + $\text{H}_2/\text{Ni} \rightarrow$ **Д** ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$)

Д + $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+ \rightarrow$ **Е** ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$)

Е + $\text{SOCl}_2 \rightarrow$ **Ж** ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$)

Ж + **Д**, нагрев $\rightarrow$ **З** ($\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$)

З + $\text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow$ **И** ($\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$)

И + $\text{CH}_3\text{I} \rightarrow$ **К** ($\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{NI}$) + $\text{H}_2/\text{PtO}_2 \rightarrow$ **Л** ($\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}$)
лаудозин

Изобразите структурные формулы лаудозина и всех промежуточных соединений, назовите эти соединения. Составьте схемы всех приведенных реакций.

481. Спартеин – алкалоид, выделенный Дж. Стенхоузом в 1851 г. из растений *Spartium scorarium* L. и *Chelidonium majus* L. (чистотел). Установите возможные структурные формулы спартеина исходя из приведенной схемы:

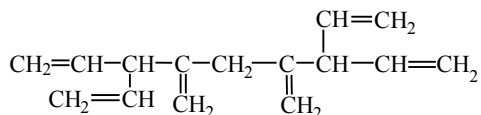
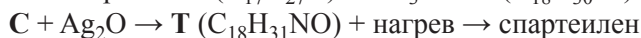
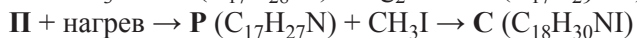
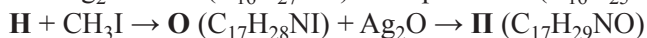
А спартеин ($\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2$) + $\text{CH}_3\text{I} \rightarrow$ **Б** ($\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{I}$) + $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow$
 $\rightarrow$ **В** ($\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$)

В + нагрев $\rightarrow$ **Г** ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2$) + $\text{CH}_3\text{I} \rightarrow$ **Д** ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{I}$)

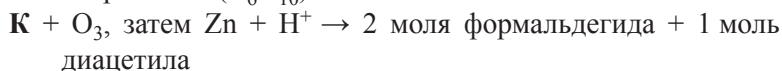
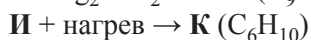
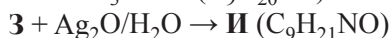
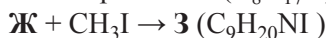
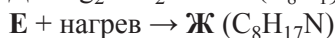
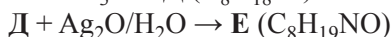
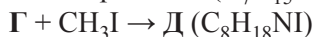
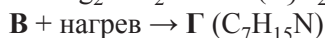
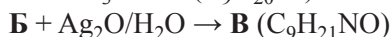
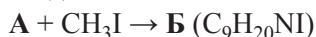
Д + $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow$ **Е** ($\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}$) + нагрев $\rightarrow$ **Ж** ($\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2$)

Ж + $\text{CH}_3\text{I} \rightarrow$ **З** ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{I}$) + $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow$ **И** ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}$)

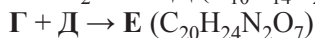
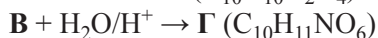
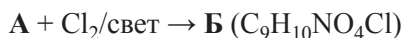
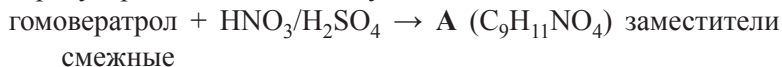
И + нагрев $\rightarrow$ **К** ($\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}$) + $\text{CH}_3\text{I} \rightarrow$ **Л** ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{NI}$)

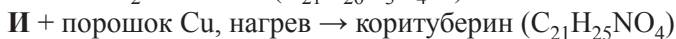
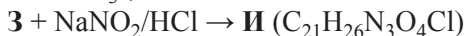
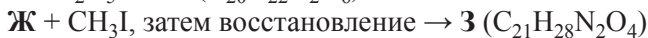


482. Изобразите структурную формулу соединения **А**, назовите его, определите структурные формулы всех промежуточных соединений.

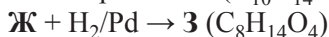
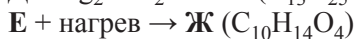
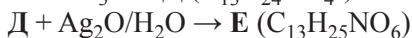
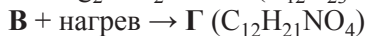
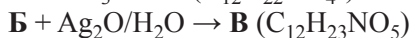
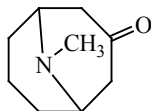


483. Коритуберин был открыт в 1893 г. Дж. Добби и А. Лаудером в клубнях растения *Coridalis cava*. Синтез этого вещества провели в 1928 г. Дж. Гулланд и Р. Хевортс в Англии и Э. Шпет и О. Хроматка в Вене. Определите структурную формулу коритуберина исходя из следующей схемы:

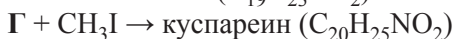
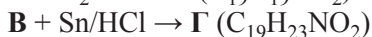
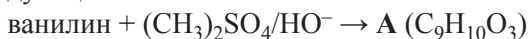




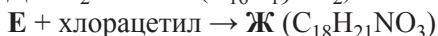
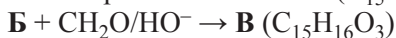
484. Изобразите структурные формулы соединений А – З:

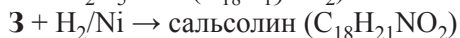


485. Куспареин – алкалоид, выделенный из коры растения *Calipea cusparia* (Южная Америка). Его синтез осуществлен по следующей схеме:



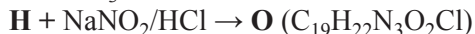
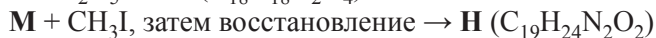
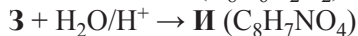
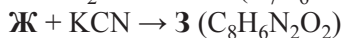
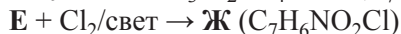
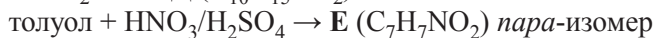
486. Сальсолин – алкалоид, выделенный А. П. Ореховым в 1933 г. из среднеазиатского растения *Salsola Richteri Kar.* Синтезирован этот алкалоид Э. Шпетом и А. П. Ореховым в 1934 г. по следующей схеме:





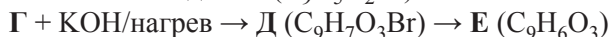
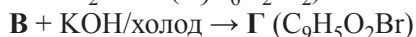
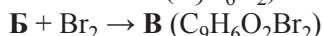
Изобразите структурные формулы сальсолина и всех промежуточных соединений. Составьте схемы реакций.

487. Армепавин — алкалоид, выделенный Р. А. Коноваловой, С. Ю. Юнусовым и А. П. Ореховым в 1939 г. из закавказского мака дикорастущего вида *Paper armeniacum* N. Busch. Синтез армепавина был осуществлен в 1950 г. Л. Марионом по следующей схеме:



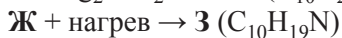
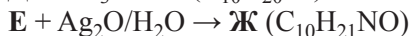
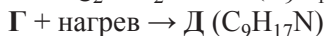
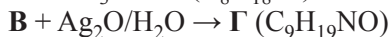
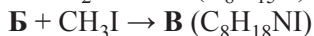
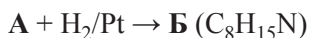
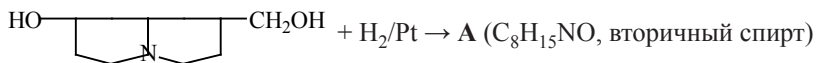
Изобразите структурные формулы армепавина и всех промежуточных соединений. Составьте схемы реакций.

488. Кумарон вместе с его различными высшими гомологами содержится в каменноугольной смоле. Получить его можно и синтетическим путем:



Изобразите структурные формулы кумарона и всех промежуточных соединений. Составьте схемы реакций.

489. Гидролиз алкалоидов крестовника (*Senecio*) приводит к алифатическим карбоновым кислотам (нециновым кислотам) и аминоспиртам (так называемым нецинам). Наиболее часто встречающийся нецин – ретронецин. Определите структурные формулы соединений **A** – **И**, составьте схемы реакций.



490. Определите строение жидкости состава $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$. Эта жидкость реагирует с кислотами, давая соли; присоединяет молекулу йодистого этила, с бромом при нагревании выделяет бромистый водород; присоединяет 10 атомов водорода в присутствии платины; при окислении хромовой смесью образует кислоту состава $\text{C}_9\text{H}_6\text{NCOOH}$; при окислении перманганатом калия образует двухосновную кислоту состава $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOH})_2$, которая при нагревании с резорцином дает похожий на флуоресцеин краситель. При плавлении сама кислота $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOH})_2$ выделяет углекислый газ и переходит в никотиновую кислоту.

3. РЕШЕНИЯ И ОТВЕТЫ

3.1. Насыщенные углеводороды (алканы)

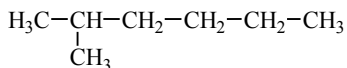
1. Нормальная цепь гептана дает один изомер:



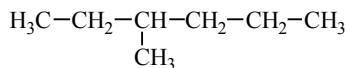
n-гептан

Для написания других изомеров следует придерживаться следующего алгоритма:

а) изображается нормальная цепочка из шести атомов углерода, в которой помещается один атом углерода:

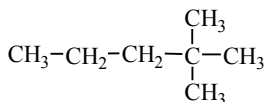


2-метилгексан

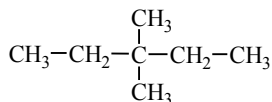


3-метилгексан

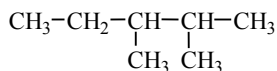
б) изображается нормальная цепочка из пяти атомов углерода, в которой размещаются два атома углерода:



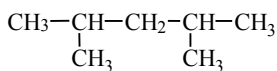
2,2-диметилпентан



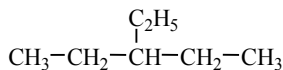
3,3-диметилпентан



2,3-диметилпентан

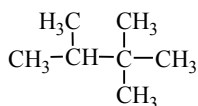


2,4-диметилпентан



3-этилпентан

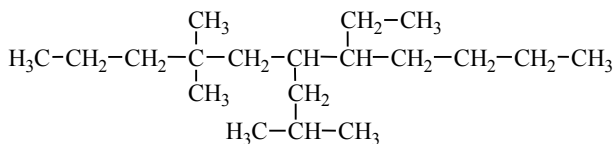
в) изображается нормальная цепочка из четырех атомов углерода, в которой размещаются три атома углерода:



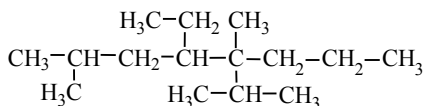
2,2,3-триметилбутан

2. Пользуясь алгоритмом предыдущей задачи, получаем:
- а) *n*-октан;
 - б) 2-, 3- и 4-метилгептан;
 - в) 2,2-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,3- и 3,4-диметилгексан, 3-этилгексан;
 - г) 2,2,3-, 2,3,3-, 2,3,4- и 2,2,4-триметилпентан, 2-метил-3-этилпентан, 3-метил-3-этилпентан;
 - д) 2,2,3,3-тетраметилбутан.
- Всего 18 структурных формул.
3. Для того чтобы в молекулах изомеров углеводорода данного состава содержалось не менее пяти метильных групп, необходимо использовать главную цепь гексана и пентана. В результате получится 15 структурных формул (8 формул триметилгексанов, 4 формулы тетраметилпентанов и 3 формулы диметилэтилпентанов).
4. Для того чтобы в молекулах изомеров углеводорода данного состава содержалось не менее пяти алкильных групп относительно главной цепи, необходимо использовать главную цепь гексана и пентана. В результате получится 13 структурных формул (8 формул пентаметилгексанов, 1 формула 2,2,3,3,4,4-гексаметилпентана и 4 формулы тетраметилэтилпентанов).
5. Всего 11 изомеров.
- а) 2,3,5-триметил-4-пропилгептан;
 - б) 2,5-диметил-4-изобутилгептан;
 - в) 2,2-диметил-4-этилгептан;
 - г) 2-метил-3-этил-5-изопропилнонан.

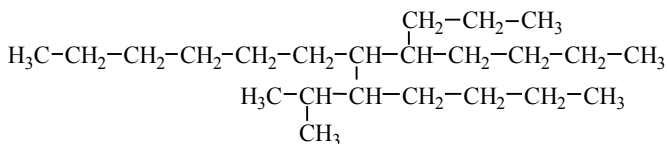
7. а) 2,5-диметилгексан (изопропилизобутилметан);
 б) 2,2,4-триметилпентан (изопропилтретбутилметан);
 в) 2,4-диметилгексан (изопропилвторбутилметан);
 г) 3-метилпентан (метилдиэтилметан);
 д) 4,4-дипропилгептан (тетрапропилметан);
 е) 2-метил-5-изобутилнонан (бутилизобутилизопентилметан).
8. а) нет, 3-метилоктан; б) да; в) да; г) нет, 3-метилгептан; д) да;
 е) да; ж) нет, 2,4-диметил-3-этилпентан; з) нет, 4-этилдекан.
9. а)



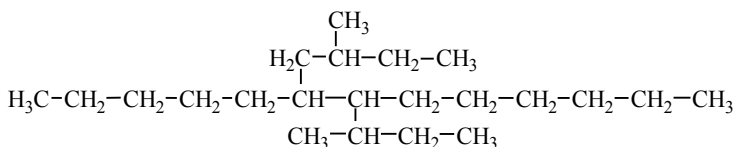
б)



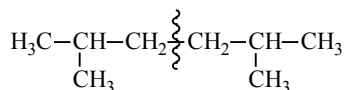
в)



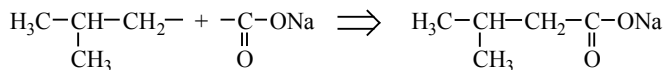
г)



10. *n*-пентил; 3-метилбутил; 2-метилбутил; 1-метилбутил (*втор*-пентил); 2,2-диметилпропил (неопентил); 1,1-диметилпропил; 1,2-диметилпропил; 1-этилпропил.
11. 1,1-диметилгексил; 1-метил-1-этилпентил; 1,1-диэтилбутил; 1-метил-1-пропилбутил.
12. а) 1-метилэтил; б) 1,1-диметилэтил; в) 1-метилбутил; г) 5-метилгексил; д) 1,1-диметилбутил; е) 4-этил-8-метилнонил; ж) 4,4,5-триметил-2-этилгексил.
13. а) изопентил; б) *трет*-пентил; в) неопентил; г) амил; д) изогексил.
14. а) метилен (метилен); б) этилен; в) триметилен; г) тетраметилен; д) изопропилиден; е) пропилиден; ж) этилиден; з) 1,2,3-пропантриил.
15. Молекула 2,5-диметилгексана симметрична, состоит из двух изобутильных радикалов:



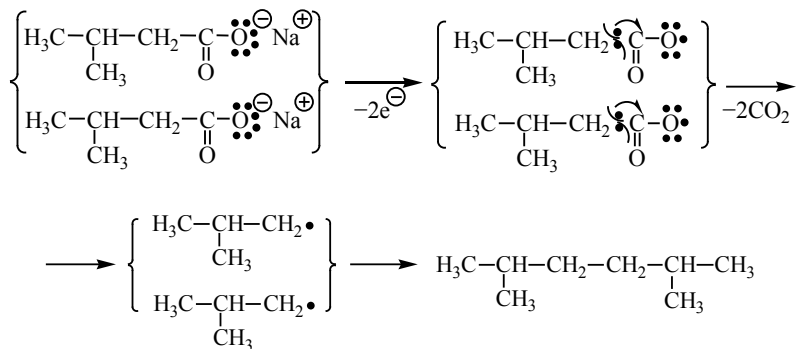
Реакция Кольбе – декарбоксилирование солей карбоновых кислот при электролизе, поэтому соль должна быть изовалерьяновой кислоты.



Механизм реакции выглядит следующим образом.

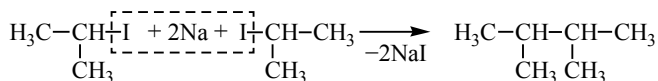
Катод: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Анод:

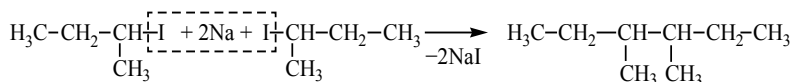


16. По механизму, приведенному в задании 15, образуются: а) ацетилен и б) октандион-2,7.

17. а)



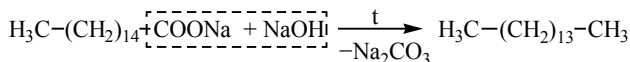
б)



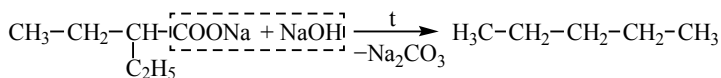
18. 2,3-диметил-3-этилпентан; 2,3-диметил-2,3-диэтилгексан; 2,3-диметилбутан.

19. Декарбоксилирование солей карбоновых кислот пиролизом (реакция Дюма) можно представить как замену группы $-\text{COONa}$ на $-\text{H}$.

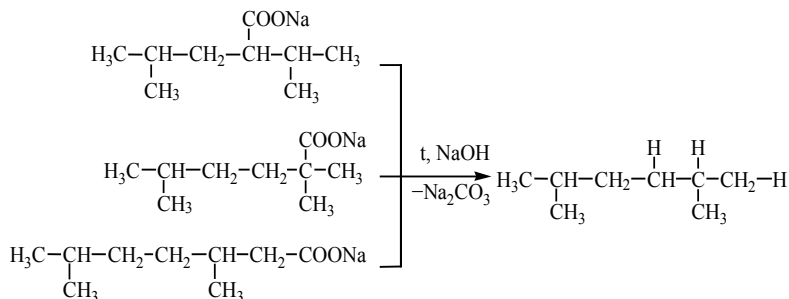
а)



б)



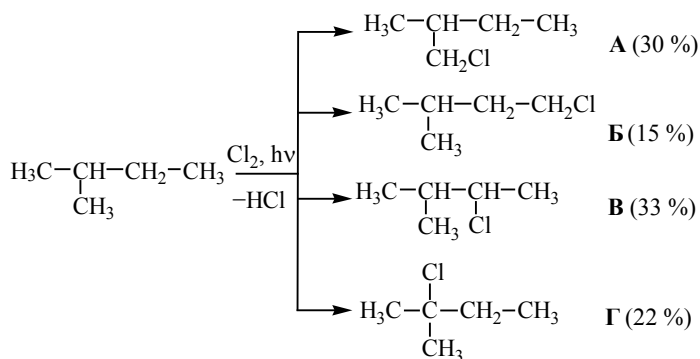
20. Соли трех изомерных нонановых кислот:



21. Для получения бутана исходный углеводород должен иметь нормальный углеродный скелет из четырех атомов углерода и или одну двойную, или одну тройную, или две двойные связи: бутен-1; бутен-2; бутadiен-1,3; бутadiен-1,2; бутин-1; бутин-2. Для получения 2,2,4-триметилпентана можно использовать только 2,2,4-триметилпентен-3 и 2,2,4-триметилпентен-4.

22. а) бутан; б) 2,5-диметилгексан.

23. При свободнорадикальном хлорировании изопентана образуются следующие продукты:



Для получения соединения **А** возможно замещение любого из 6 первичных атомов водорода, следовательно их реакционная способность составляет $30 : 6 = 5$. Для получения соединения **Б**

возможно замещение любого из трех первичных атомов водорода, их реакционная способность – $15 : 3 = 5$. Для соединения **В** таковая $33 : 2 = 16,5$; для соединения **Г** – $22 : 1 = 22$. Реакционная способность составляет $1 : 3,3 : 4,4$ соответственно для замещаемых первичных, вторичных и третичных атомов водорода. Эта селективность отвечает относительной устойчивости соответствующих радикалов: третичный радикал более устойчив, чем вторичный, а вторичный устойчивее первичного.

24. В 2,2,4-триметилпентане имеется 9 атомов водорода у первичных атомов углерода третбутильной группы, 6 атомов водорода у первичных атомов углерода изопропильной группы, 2 атома водорода у вторичного атома углерода и 1 атом водорода у третичного атома углерода. При хлорировании будет происходить образование четырех моноклорпроизводных:

1-хлор-2,2,4-триметилпентан в количестве:

$$(9 \cdot 1 \cdot 100)/(15 \cdot 1 + 2 \cdot 3,3 + 1 \cdot 4,4) = 34,5 \%;$$

5-хлор-2,2,4-триметилпентан в количестве:

$$(6 \cdot 1 \cdot 100)/26 = 23 \%;$$

3-хлор-2,2,4-триметилпентан в количестве:

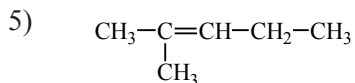
$$(2 \cdot 3,3 \cdot 100)/26 = 25,5 \%;$$

4-хлор-2,2,4-триметилпентан в количестве:

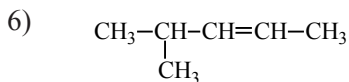
$$(1 \cdot 4,4 \cdot 100)/26 = 17 \%.$$

25. Из 18 изомеров октана (см. ответ к заданию 2) можно найти тот, который отвечает условиям задачи.

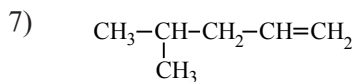
Получить правильный ответ можно и путем следующего умозаключения: углеводород C_8H_{18} должен образоваться по реакции Вюрца из галогеналкила с четырьмя атомами углерода, и один из них должен быть первичным; вместе с этим должен присутствовать и третичный атом углерода с учетом условия б). Таким галогеналкилом является йодистый изобутил. Тогда C_8H_{18} – 2,5-диметилгексан.



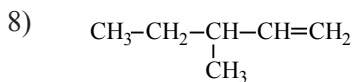
2-метилпентен-2



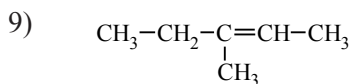
4-метилпентен-2



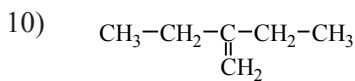
4-метилпентен-1



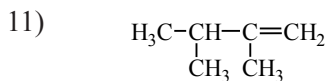
3-метилпентен-1



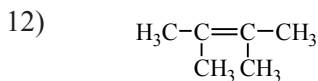
3-метилпентен-2



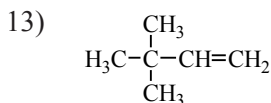
2-этилбутен-1



2,3-диметилбутен-1



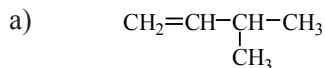
2,3-диметилбутен-2



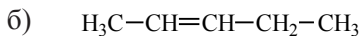
3,3-диметилбутен-1

Геометрическую изомерию проявляют соединения 2), 3), 6) и 9).

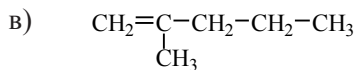
28.



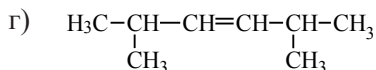
3-метилбутен-1



пентен-2

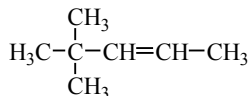


2-метилпентен-1



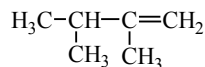
2,5-диметилгексен-3

д)

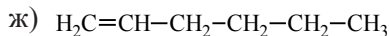


2,2-диметилпентен-3

е)



2,3-диметилбутен-1

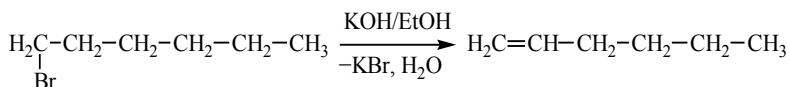


гексен-1

29. а) нет, гексен-1; б) нет, 3-метилпентен-2; в) нет, 3,4-диметилгексен-3; г) да.

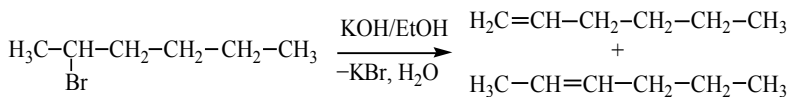
30. а) 2,3,4-триметилпентен-1 (метилизопропилизопропенилметан); б) 2,4,4-триметилпентен-1 (третбутилизопропенилметан); в) 5,5-диметил-4-изопропилгексен-2 (изопропилтретбутилпропенилметан); г) 4,5-диметил-3-изопропилгексен-1 (названия по рациональной номенклатуре нет); д) 4,5-диметилгексен-1 (метилизопропилаллилметан); е) 5-метил-4-этилгексен-1 (этилизопропилаллилметан).

31. а)



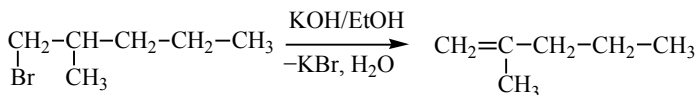
гексен-1

б)



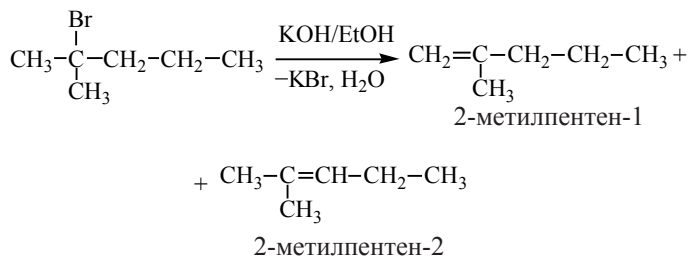
гексен-1 и гексен-2

в)

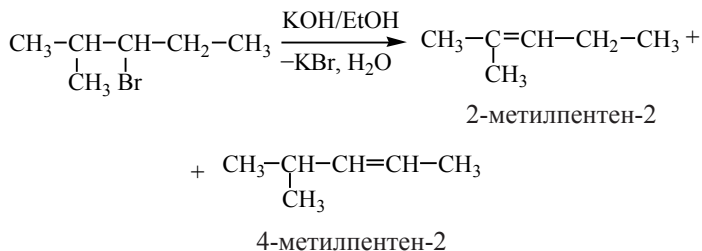


2-метилпентен-1

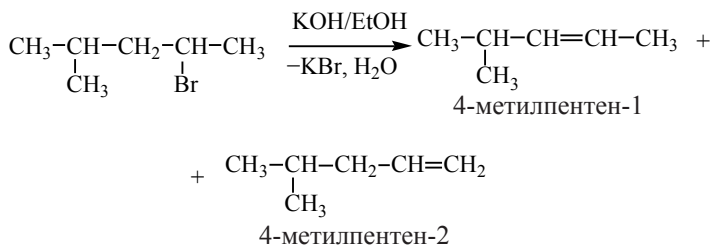
г)



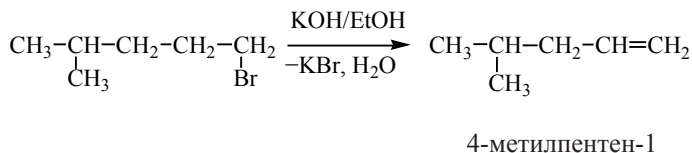
д)



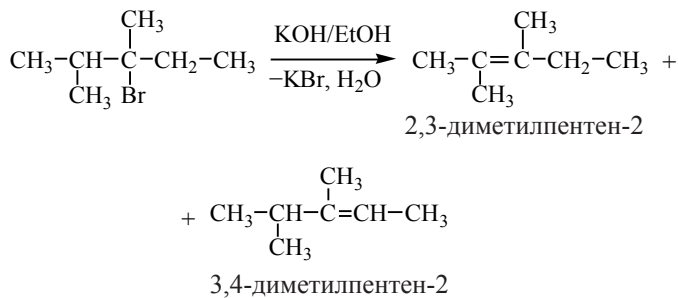
е)



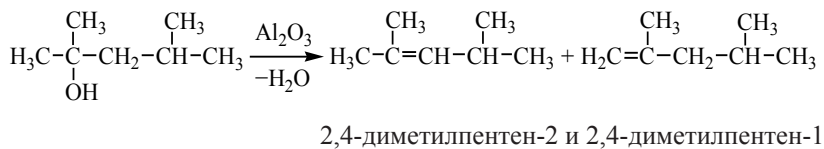
ж)



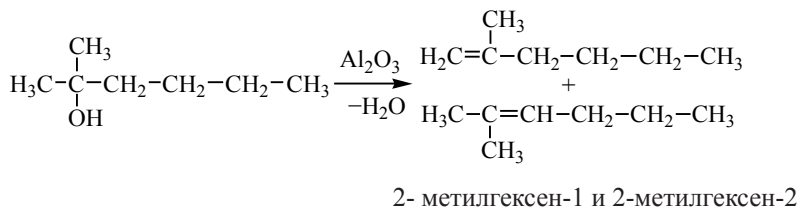
3)



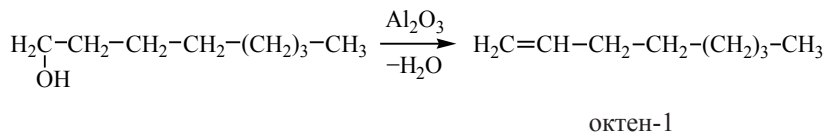
32. а)



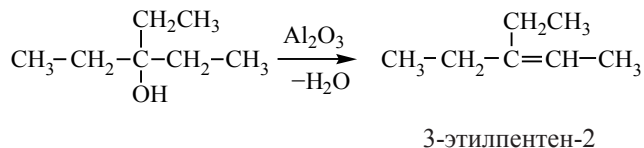
б)



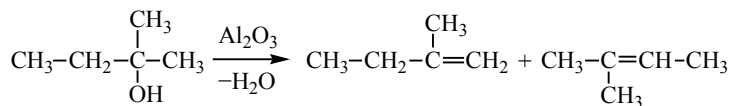
в)



г)

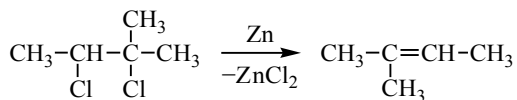


д)



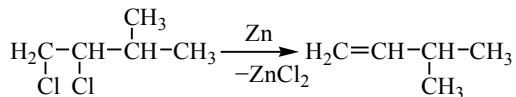
2-метилбутен-1 и 2-метилбутен-2

33. а)



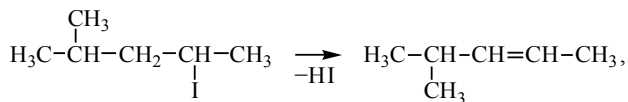
2,3-дихлор-2-метилбутан

б)

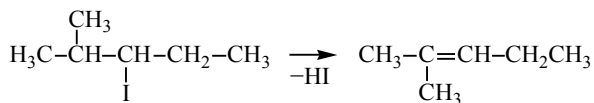


1,2-дихлор-3-метилбутан

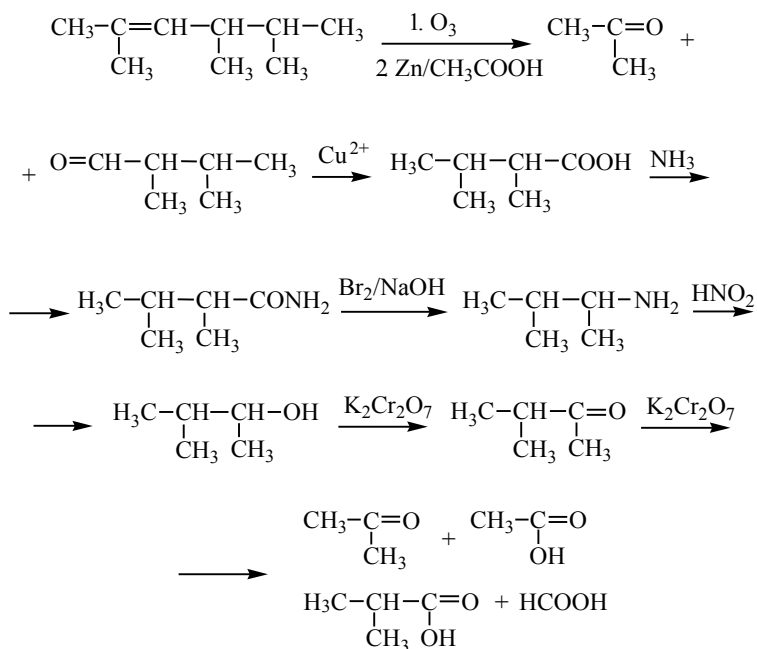
34. 4-йод-2-метилпентан дегидрогалогенируется по схеме



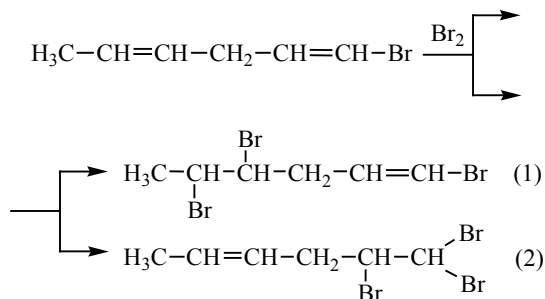
а 3-йод-2-метилпентан дегидрогалогенируется с образованием 2-метилпентена-2:



35. Строение углеводорода доказывают путем последовательных его превращений:

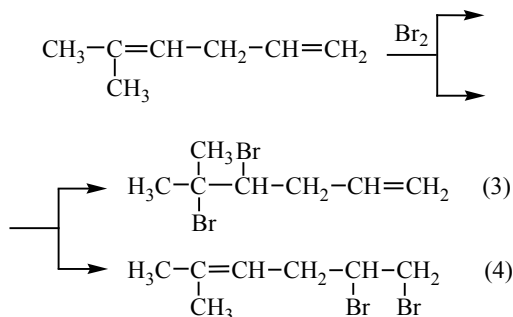


36. В реакции



продукта 1 будет больше, чем продукта 2, благодаря образованию более устойчивого интермедиата.

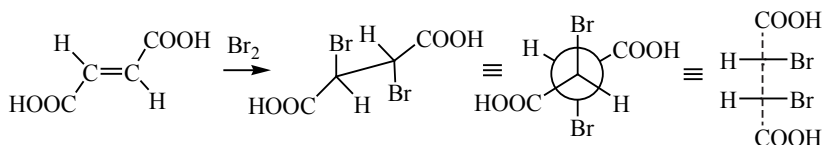
В реакции



продукта 3 будет больше, чем продукта 4, благодаря образованию более устойчивого интермедиата.

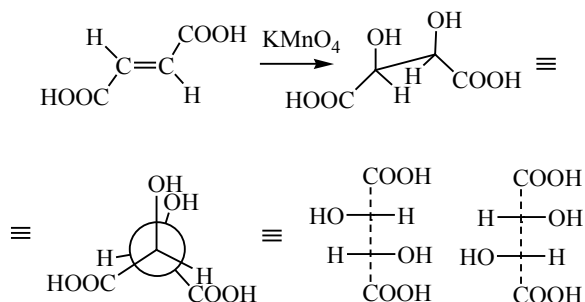
37. 1) При взаимодействии с фумаровой кислотой

а) бром присоединяется по *транс*-механизму:



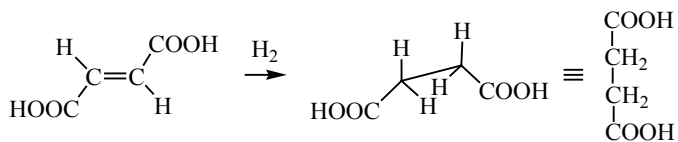
Образуется *мезо*-дибромянтарная кислота, оптически неактивная, расщепить ее нельзя;

б) перманганат калия окисляет фумаровую кислоту по *цис*-механизму:



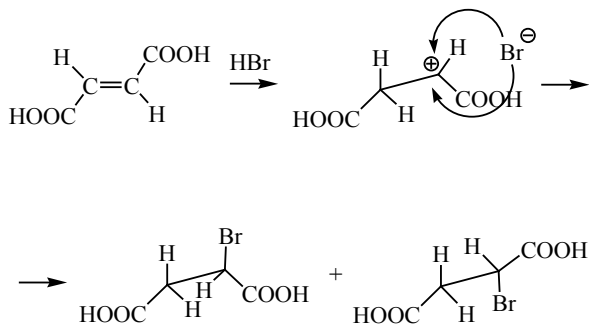
Образуется рацемическая винная кислота (виноградная кислота), оптически неактивная, но расщепить ее можно;

в) водород присоединяется по *цис*-механизму:



Образуется янтарная кислота, оптически неактивная;

г) бромистый водород реагирует по механизму электрофильного присоединения:

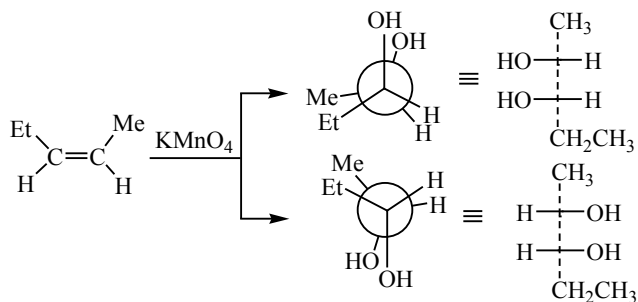


Образуется рацемическая α -бромянтарная кислота, оптически неактивная, расщепить ее можно.

2) Малеиновая кислота взаимодействует с указанными реагентами аналогичным образом:

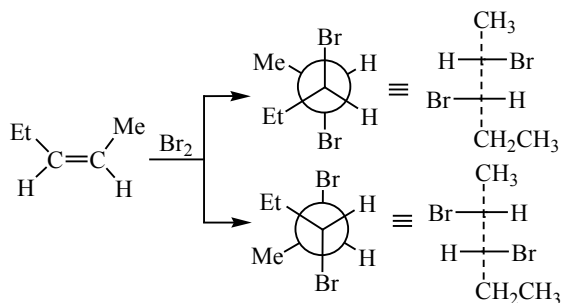
- а) образуется рацемическая дибромянтарная кислота, оптически неактивная, расщепить ее можно;
- б) образуется *мезо*-винная кислота, оптически неактивная, расщепить ее нельзя;
- в) образуется оптически неактивная янтарная кислота;
- г) образуется рацемическая α -бромянтарная кислота, оптически неактивная, расщепить ее можно.

38. а)



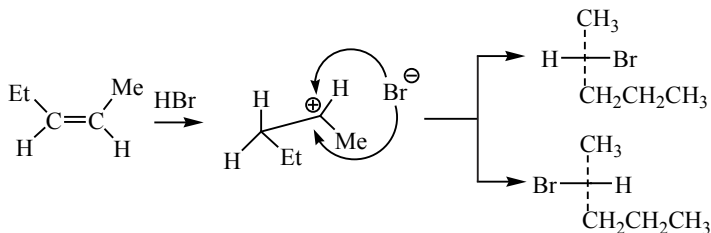
Образуется пара энантиомеров – рацемический пентан-дион-2,3, расщепить его можно.

б)



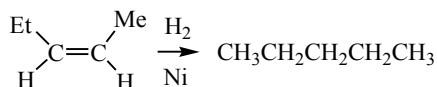
Образуется пара энантиомеров – рацемический 2,3-дибром-пентан, расщепить его можно.

в)



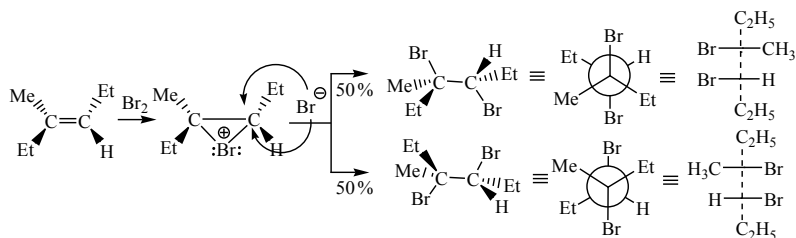
Образуется рацемический 2-бромпентан, оптически неактивный, расщепить его можно.

г)



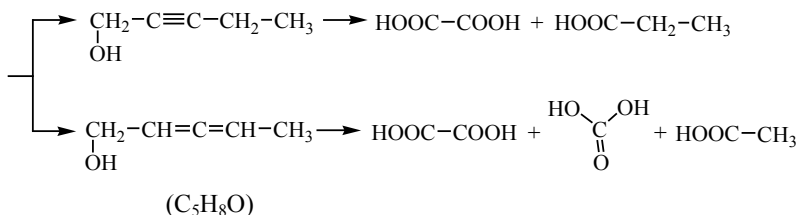
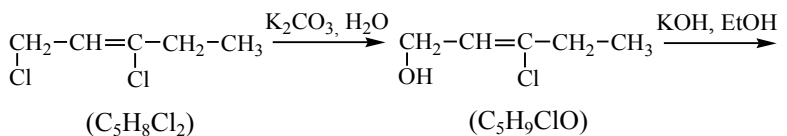
Образуется пентан, оптически неактивный.

39.



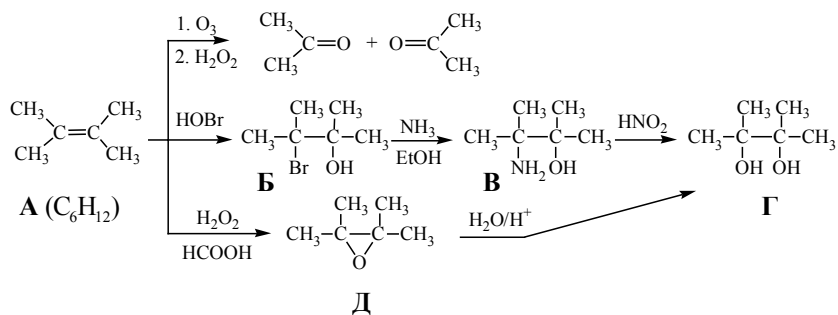
Образуется рацемический 3,4-дибром-3-метилгексан, оптически неактивный, расщепить его можно.

40.

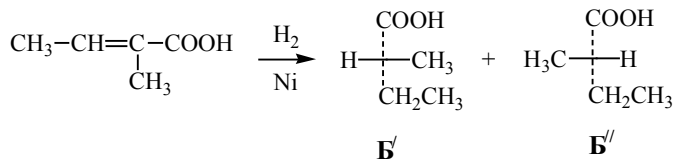
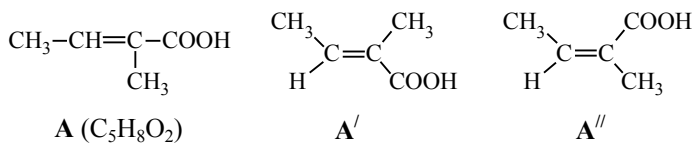


Реакция выделения этана при действии этилмагнийбромида свидетельствует, что оба изомерных соединения являются спиртами.

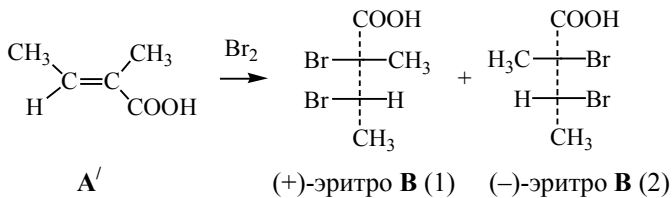
41. Соединение **A** имеет следующее строение:

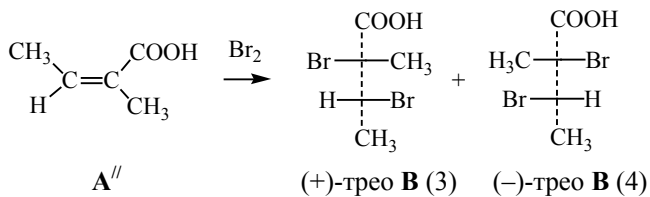


42. а)



б)

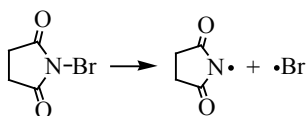




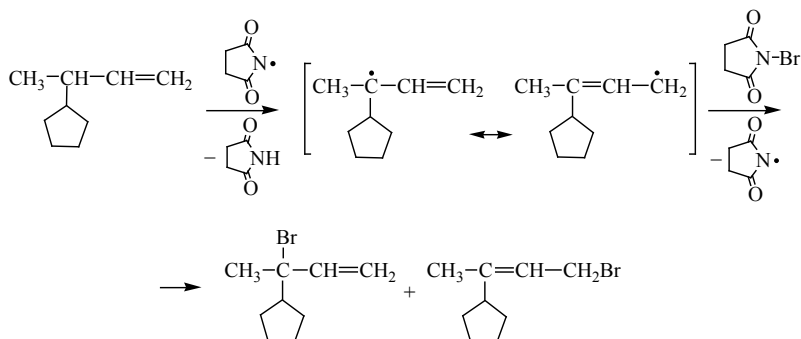
в) Энантиомерами являются соединения (1) и (2), (3) и (4), а диастереомерами – (1) и (3), (1) и (4), (2) и (3), (2) и (4).

43. Реакция с N-бромсукцинимидом является реакцией радикального замещения.

Инициирование:

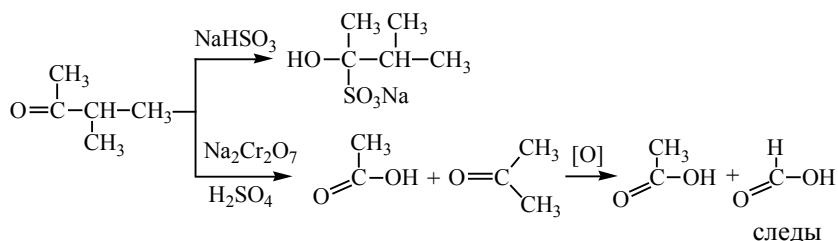
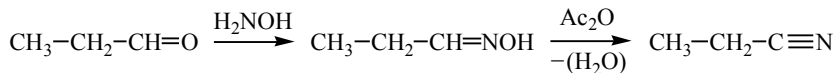
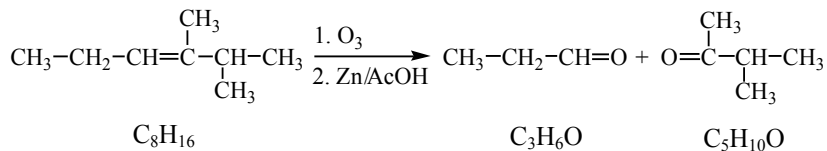


Рост цепи:

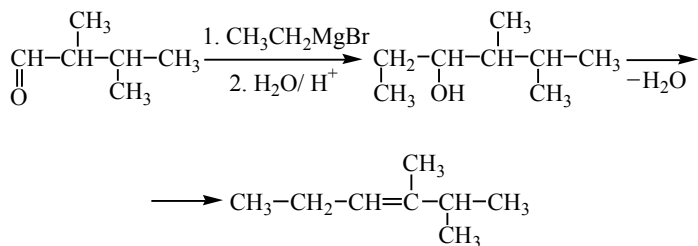


Продукты оптически неактивны, поскольку образование интермедиата-радикала приводит к рацемизации у соответствующего атома углерода.

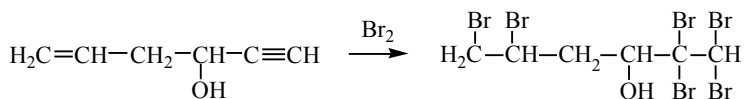
44. Искомый углеводород – 2,3-диметилгексен-3.



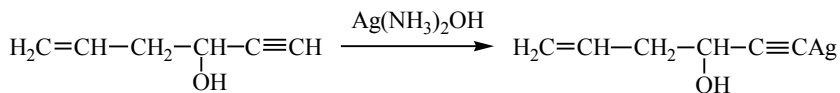
Синтез можно осуществить с использованием реактива Гриньяра:



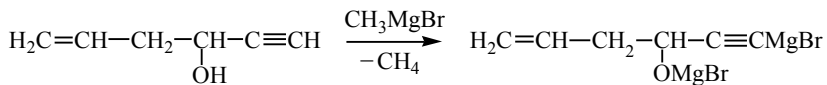
45. Присоединение трех молей брома свидетельствует о наличии либо трех двойных связей, либо одной двойной и одной тройной:



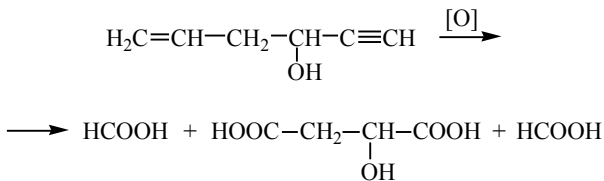
Взаимодействие с аммиачным раствором оксида серебра указывает на наличие концевой тройной связи:



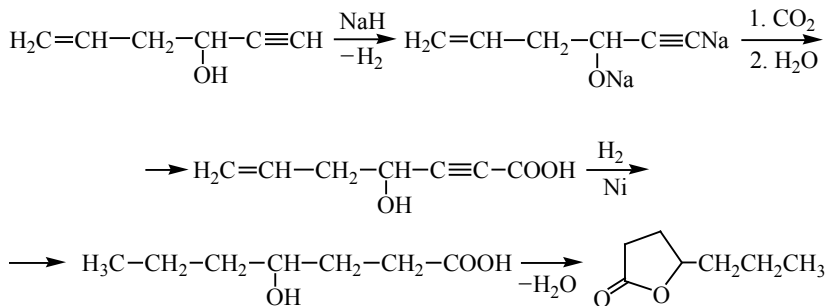
Образование метана при обработке метилмагнийбромидом говорит о наличии ОН-группы и концевой тройной связи:



Получение соответствующих продуктов окисления служит подтверждением нормального углеродного скелета и наличия концевых кратных связей.



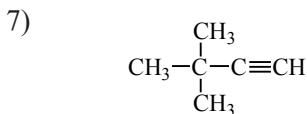
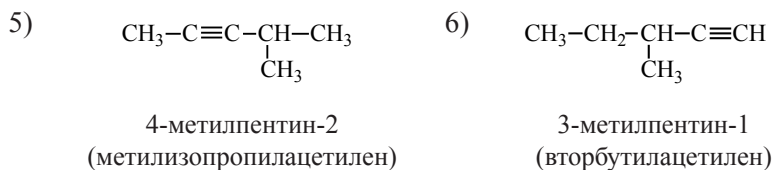
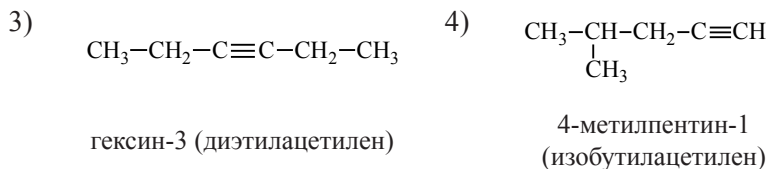
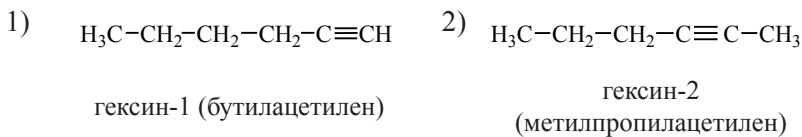
Последовательное карбоксилирование и дегидратация приводят к получению γ -лактона, и это подтверждает наличие гидроксильной группы при третьем атоме углерода в исходном соединении:



46. По данным содержания элементов и молекулярной массе изомерные углеводороды имеют формулу C_6H_{12} . Из всех возможных изомеров данного состава одинаковые продукты при озоноллизе будут образовывать только гексен-3 и 2,3-диметилбутен-2. Последний углеводород будет труднее реагировать с бромом и перманганатом калия из-за больших пространственных затруднений, следовательно искомые вещества – это *цис*- и *транс*-гексен-3.

3.3. Алкины

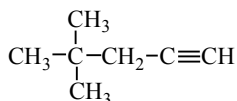
47.



3,3-диметилбутин-1
(третбутилацетилен)

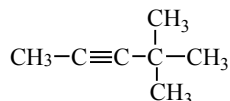
48.

1)



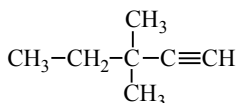
4,4-диметилпентин-1

2)



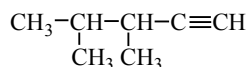
4,4-диметилпентин-2

3)



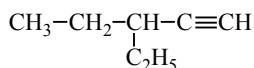
3,3-диметилпентин-1

4)



3,4-диметилпентин-1

5)



3-этилпентин-1

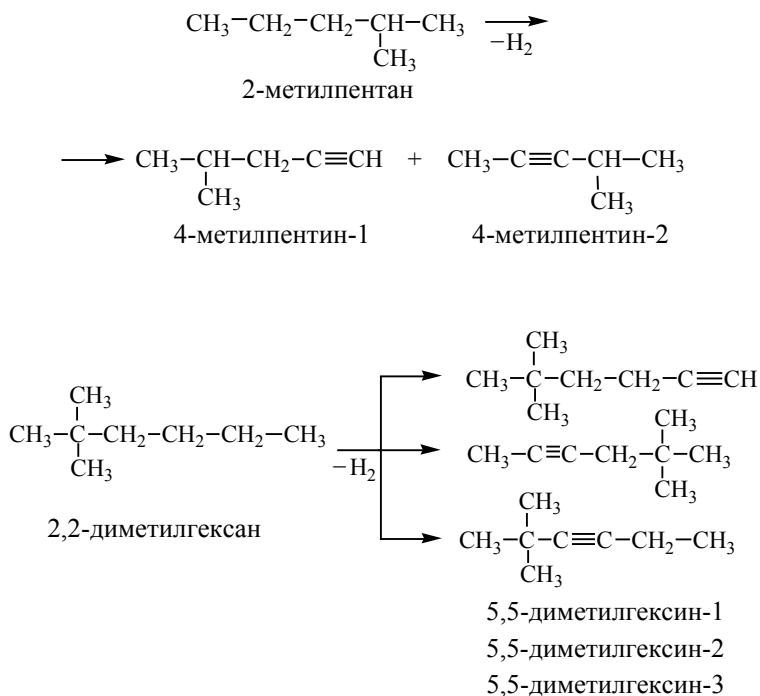
49. а) 2,2,5-триметилгептин-3; б) 4,4-диметил-3,3-диизопропилпентин-1; в) 3,4-диметилбутин-1; г) 3,3-диметилбутин-1; д) октин-4; е) 2,2,5,5-тетраметилгексин-3.

50. а) этилвинилпропилметан (3-этилгексен-1); б) диэтилпропенилметан (4-этилгексен-2); в) метилизопропилизопропенилметан (2,3,4-триметилпентен-1); г) этилизобутилаллилметан (6-метил-4-этилгептен-1); д) диэтилэтинилизопентенилметан (6-метил-3,3-диэтилгептин-1); е) метилизобутилэтинилметан (3,5-диметилгексин-1).

51. а) нет, 4-метилгексин-2; б) нет, 3,6-диметилоктин-4; в) нет, пентин-2; г) нет, 4-метилгептин-1; д) нет, гексин-3; е) да; ж) нет, 2,5-диметилгептин-3; з) нет, 4-метилпентин-1; и) да.

52. а) этинил; б) 2-пропинил; в) 1-пропенил; г) 2-бутенил; д) 1,3-бутадиенил; е) 2-пентенил; ж) 2-пентен-4-инил; з) 1-метилэтенил.

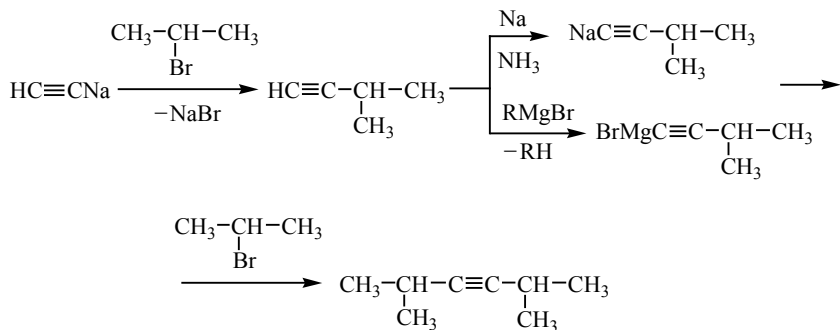
53. Строение углеводородов следующее:



54. а) 4,4-диметилпентин-2; б) 5-метилгексин-1; в) алкин не может образоваться; г) 3-метилбутин-1; д) пентин-2; е) гептин-1.

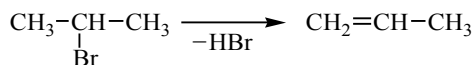
55. а) третбутилацетилен может быть получен либо из 2,2-дихлор-3,3-диметилбутана, либо из 1,2-дихлор-3,3-диметилбутана, либо из 1,1-дихлор-3,3-диметилбутана; б) изопропилацетилен может быть получен либо из 2,2-дихлор-3-метилбутана, либо из 1,2-дихлор-3-метилбутана, либо из 1,1-дихлор-3-метилбутана; в) метилацетилен может быть получен либо из 2,2-дихлорпропана, либо из 1,2-дихлорпропана, либо из 1,1-дихлорпропана.

56.

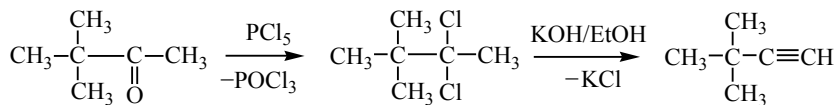


Объяснения:

- а) ацетиленид натрия является не только нуклеофилом, но и основанием, которое способствует реакции элиминирования:

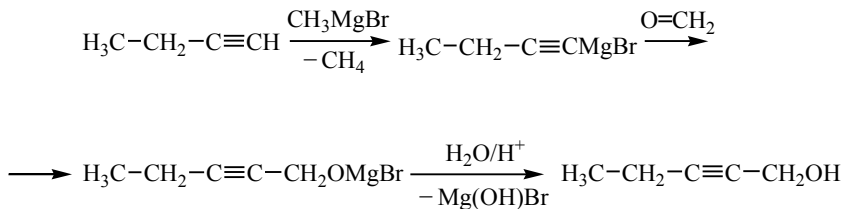


- б) при увеличении разветвления скорость реакции отщепления больше скорости реакции замещения, поэтому при синтезе третбутилацетилена из ацетиленида натрия побочного продукта (изобутилена) будет больше;
- в) однозначный метод синтеза третбутилацетилена таков:

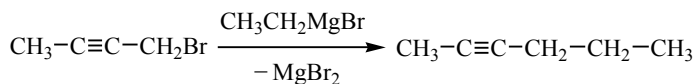


57. Указанные превращения можно осуществить следующим образом:

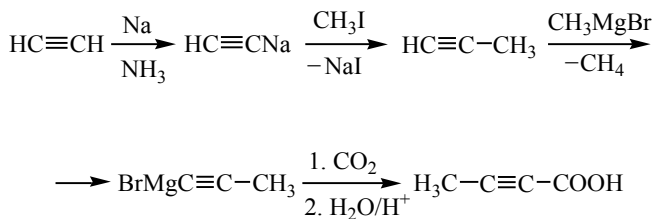
а)



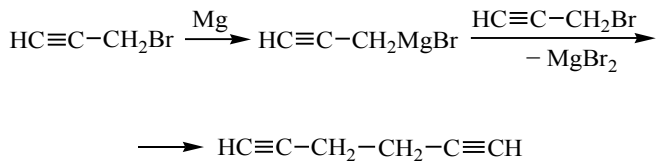
б)



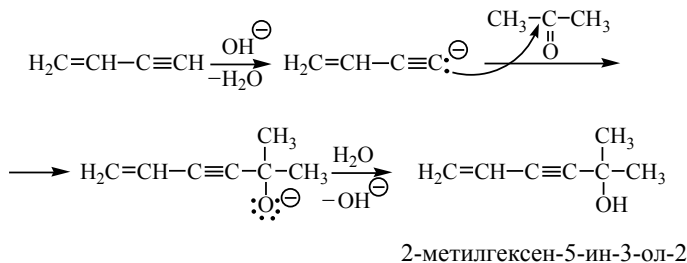
в)



г)

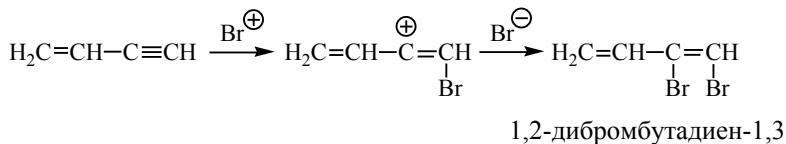


58. Схема превращений следующая:

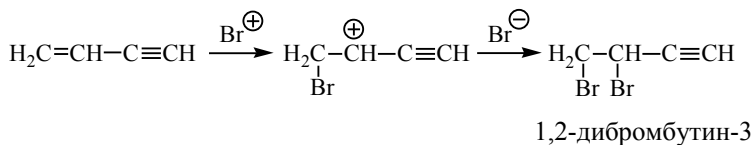


59. Протекание реакции возможно по трем направлениям.

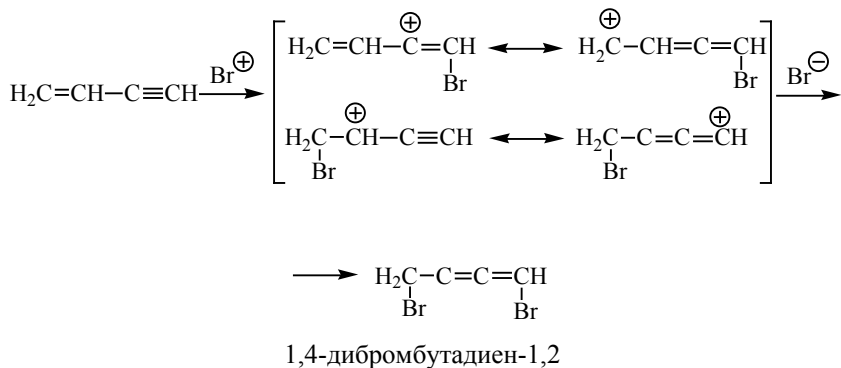
1) 1,2-присоединение:



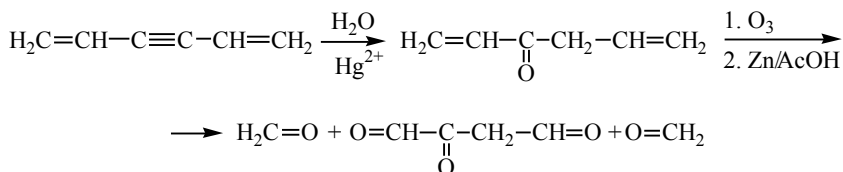
2) 3,4-присоединение:



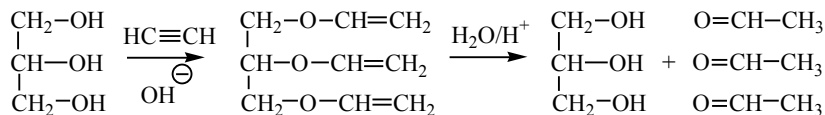
3) 1,4-присоединение:



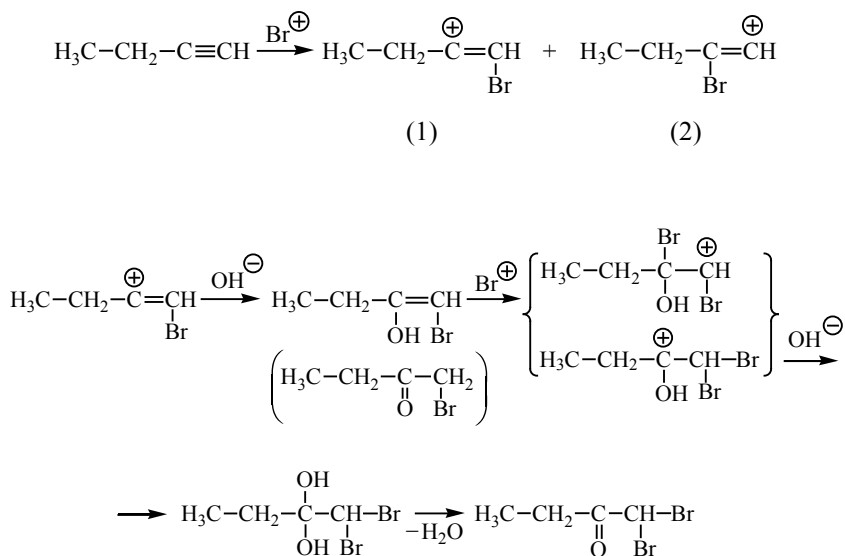
60. Доказательство можно осуществить следующими превращениями:

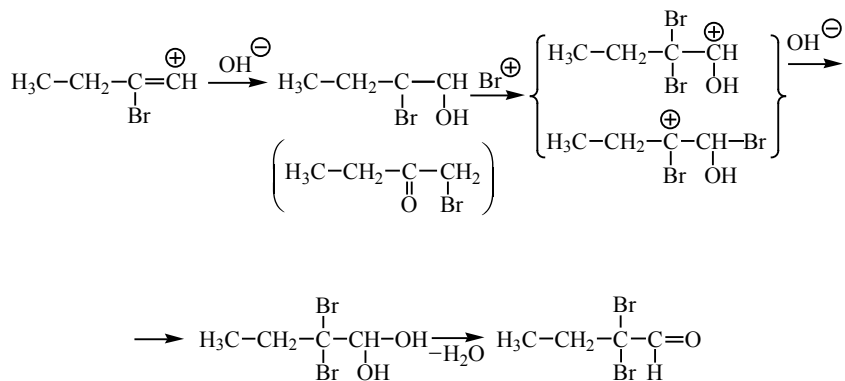


61. Получаются следующие соединения:



62. Схемы превращений следующие:

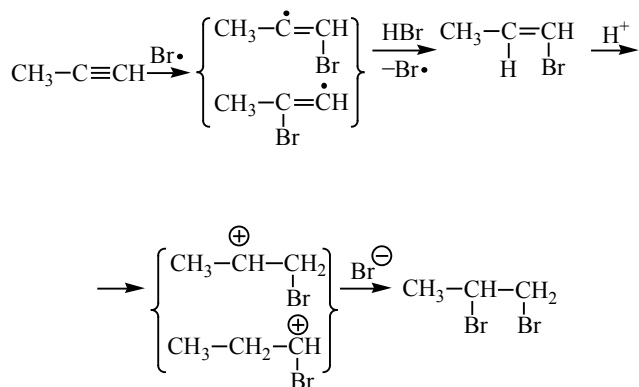




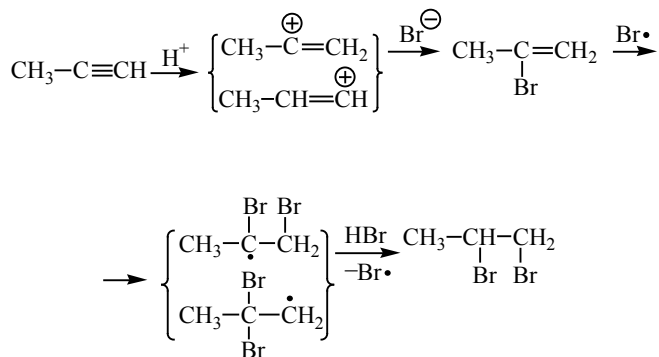
Интермедиат (1) более устойчив, чем интермедиат (2), поэтому дибромкетона получается больше, чем дибромальдегида. Устойчивость вторых интермедиатов определяется сильным положительным мезомерным эффектом гидроксильной группы.

63. Схемы превращений следующие:

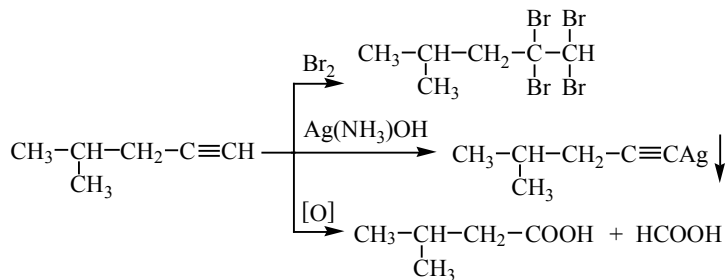
a)



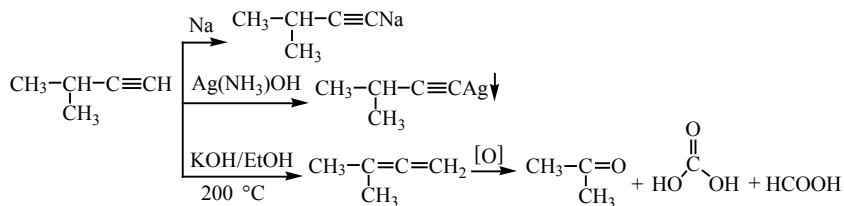
б)



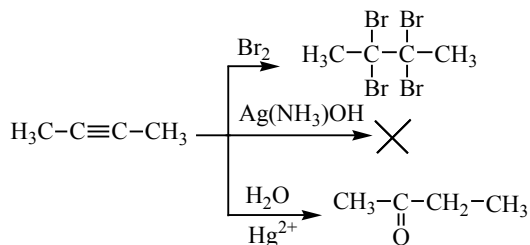
64. Искомое соединение имеет следующее строение:



65. Искомое соединение имеет следующее строение:

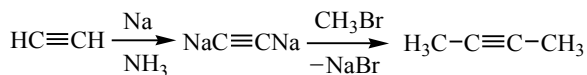


66. Доказательство можно провести следующим образом:

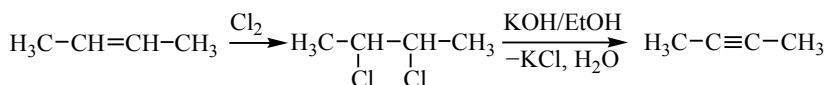


Синтез можно осуществить путем последовательных превращений:

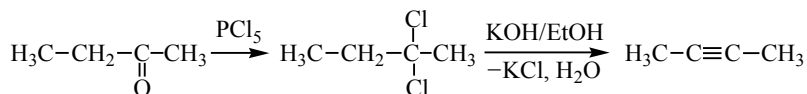
1)



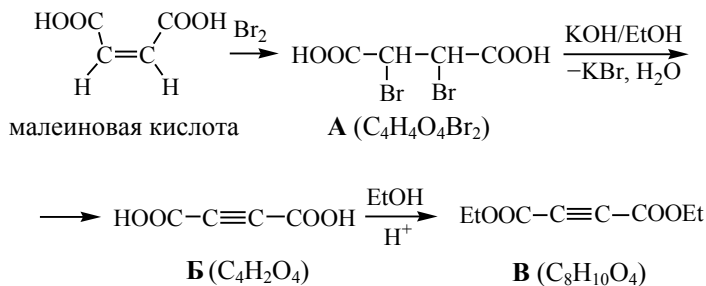
2)

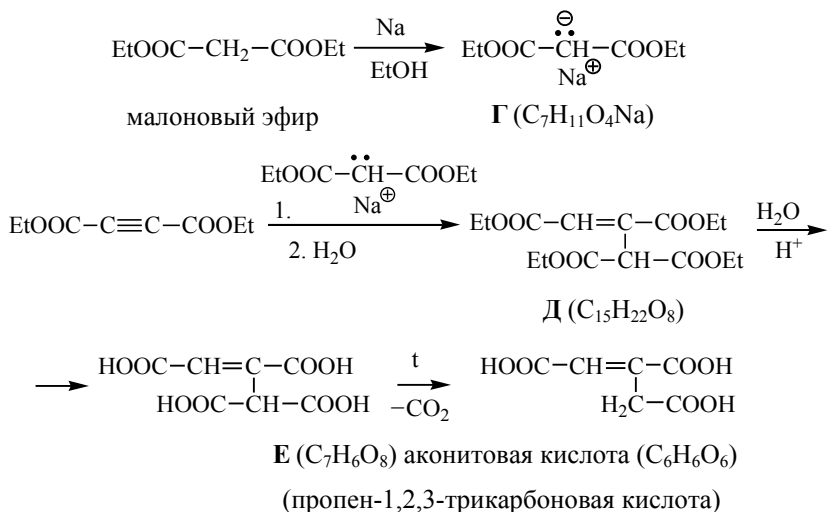


3)

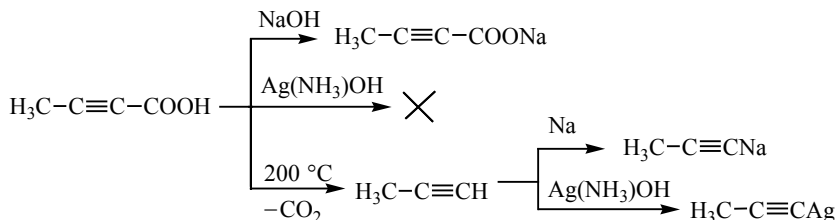


67. Превращения описываются следующими схемами:

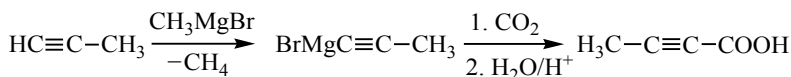




68. Искомое соединение имеет следующее строение:



Синтез соединения можно осуществить по следующей схеме:



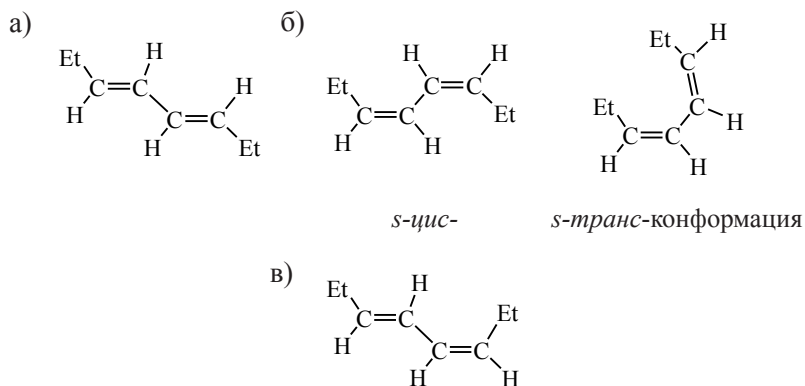
3.4. Диены

69. а) 3,4-дипропилгексадиен-3,5-ин-1; б) 5-этинилгекса-триен-1,3,6; в) 5,5-диметилгесадиен-1,3; г) 4-винилгептен-1-ин-5.

70. а) 3-метилбутен-1; б) 2,2,5,5-тетрамethylгексен-3; в) 3,4-диэтилгексен-3; г) 4-метилпентадиен-1,2; д) бутадиен-1,3;

е) гексадиен-1,5; ж) 2-метилбутадиен-1,3; з) бутадиин;
и) 2,3-диметилбутадиен-1,3; к) 2,5-диметилгексадиен-2,4;
л) гексадиен-1,5-ин-3; м) нонадиен-2,7.

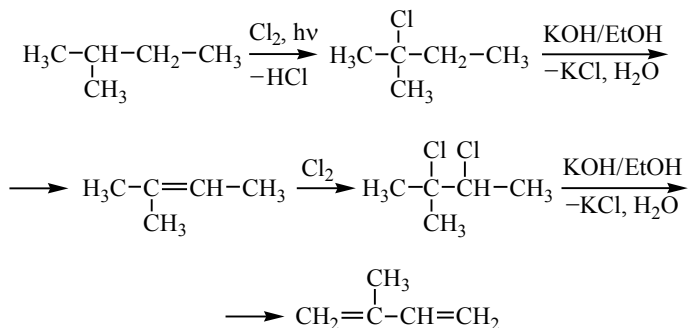
71. а) α,α -метилизопропенилэтилен; б) α,α,β -триметил- β -винилэтилен; в) α,β -диметил- β -изобутенилэтилен; г) α,α,β -триметил- β -пропенилэтилен.
72. а) да; б) да; в) да; г) нет, 3-метилбутадиен-1,2; д) нет, 5-метилгептин-2; е) да; ж) нет, 2-метилгексадиен-1,4; з) нет, 2-этилбутен-1-ин-3; и) нет, 2-метилбутен-1-ин-3.
73. Пентин-1; пентин-2; 3-метилпентин-1; пентадиен-1,2; -1,3; -1,4; 2-метилбутадиен-1,2; -1,3; 3-метилпентадиен-1,2. В виде геометрических изомеров может существовать пентадиен-1,3.
74. Геометрические изомеры имеют следующее строение:



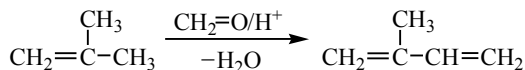
75. а) 0; б) 2; в) 3.
76. а) гексадиен-1,6; б) бутадиен-1,3; в) 3,4-диэтилгексадиен-1,5; г) бутадиен-1,2; гексадиен-1,5; октадиен-1,7.
77. В результате получатся: а) бутадиен-1,3; б) 2,3-диметил-бутадиен-1,3.
78. а) 2-метилбутадиен-1,3; б) бутадиен-1,3; в) 3-метилпентадиен-1,3; г) 3,3-диметилпентадиен-1,3.

79. Получение изопрена можно осуществить следующими способами:

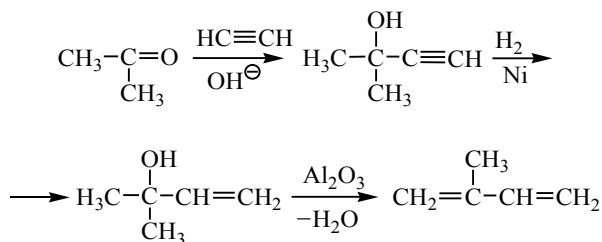
а)



б)



в)

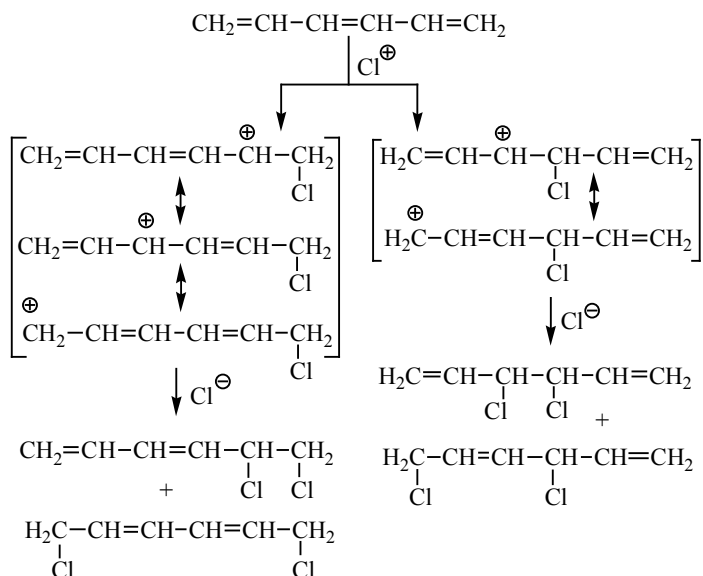


80. Пентадиен-1,3.

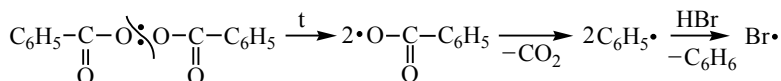
81. 2,3-Диметилбутадиен-1,3.

82. 2,5-Диметилгексадиен-2,4.

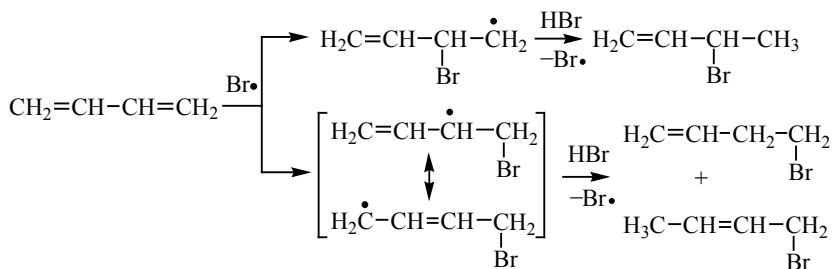
83. Образуются 5,6-дихлоргексадиен-1,3 и 1,6-дихлоргексадиен-2,4, поскольку им соответствует более устойчивый интермедиат.



84. Инициирование:



Рост цепи:

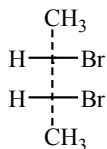


Получается смесь 4-бромбутена-1 и 1-бромбутена-2, поскольку им соответствует наиболее устойчивый интермедиат.

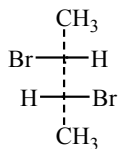
85. Аналогично механизму реакции, приведенному в задании 84, атом брома будет атаковать каждый атом углерода. Основным продуктом явится смесь 1-бром-2-метилбутена-3 и 1-бром-2-метилбутена-2.

3.5. Галогенопроизводные

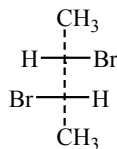
86. а)



(1)



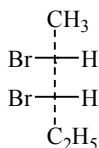
(2)



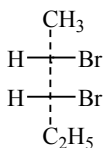
(3)

(1) – *мезо*-форма; (1) и (2), (1) и (3) – диастереомеры; (2) и (3) – энантиомеры;

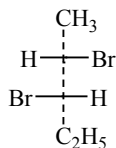
б)



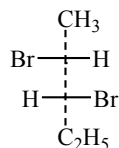
(1)



(2)



(3)



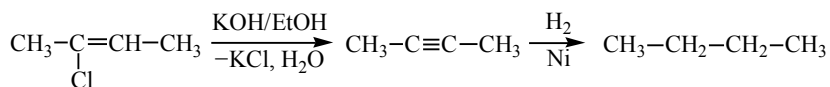
(4)

(1) и (2) – *эритро*-формы; (3) и (4) – *трео*-формы; (1) и (3), (2) и (3), (1) и (4), (2) и (4) – диастереомеры; (1) и (2), (3) и (4) – энантиомеры.

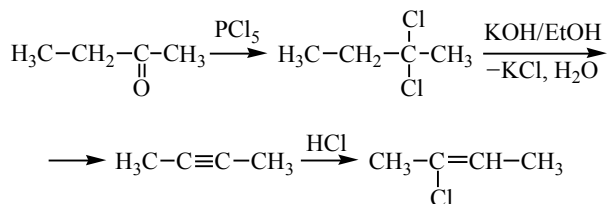
87. а) Две *мезо*-формы, два оптических изомера; б) $2^3 = 8$ изомеров (4 пары энантиомеров).

88. 2-Бромпропен.

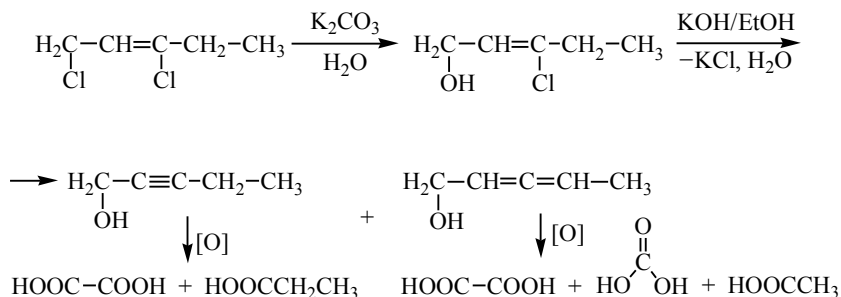
89. Изомерами состава C_4H_7Cl , не реагирующими с цианистым калием, являются 1-хлорбутен-1, 2-хлорбутен-1 и 2-хлорбутен-2. Только последний удовлетворяет дальнейшим условиям задачи.



Синтез 2-хлорбутена-2 можно осуществить таким путем:

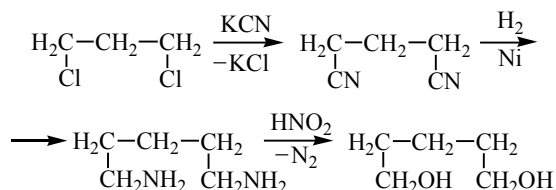


90. Искомое соединение имеет следующее строение:

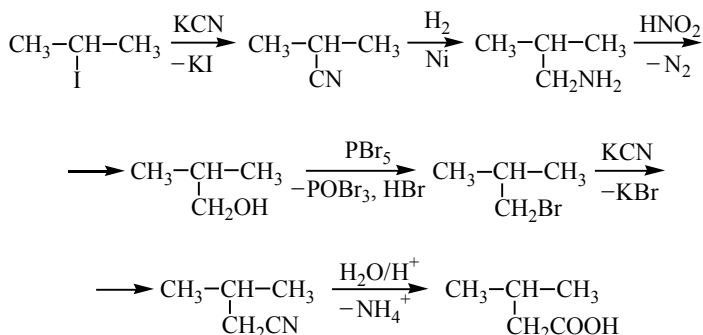


Выделение этана при действии этилмагнийбромида на изомерные соединения C_5H_8O подтверждает наличие OH -группы.

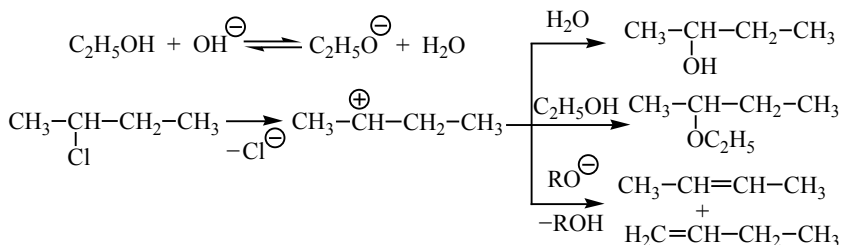
91. Превращения описываются следующей схемой:



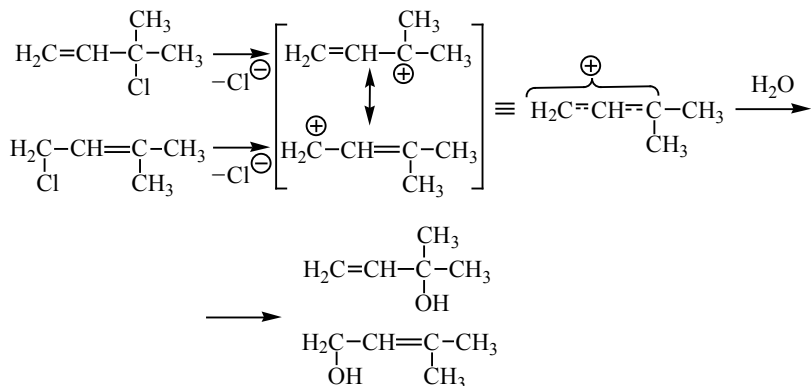
92. Синтез соединения можно осуществить в соответствии со следующей схемой:



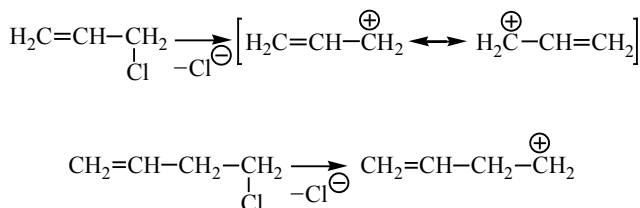
93. При обработке вторбутилхлорида раствором едкого калия в этаноле протекают параллельные реакции нуклеофильного замещения ($\text{S}_{\text{N}}1$) и отщепления ($\text{E}1$).



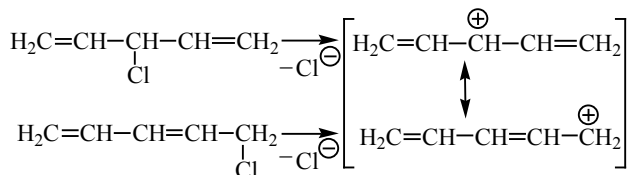
94. 3-Метилбутен-2-ол-1 является кинетически контролируемым продуктом, а 2-метилбутен-3-ол-2 – термодинамически контролируемый продукт.



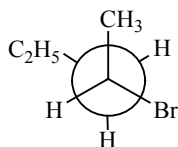
95. а) Аллилхлорид более реакционноспособен, поскольку из него образуется более устойчивый карбокатион благодаря мезомерной стабилизации.



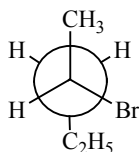
- б) 3-Хлорпентадиен-1,4 более реакционноспособен, поскольку строение образующихся карбокатионов одинаковое, но 5-хлорпентадиен-1,3 более устойчив благодаря наличию сопряженных двойных связей.



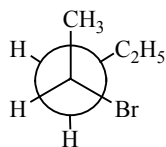
96. Из трех скошенных конформаций 2-бромпентана конформация (2) наиболее выгодна и реакционноспособна для реакции дегидробромирования, в результате которой получается *транс*-пентен-2.



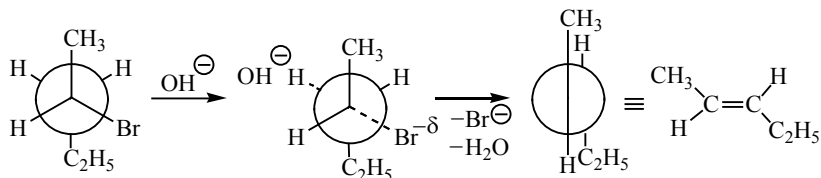
(1)



(2)



(3)

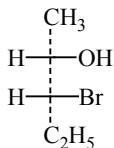


97. Решение данной задачи аналогично решению задачи 96. Получится *цис*-пентен-2.

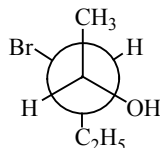
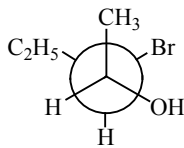
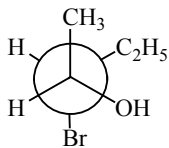
98. Решение данной задачи аналогично решению задач 96, 97. Получится *транс*-пентен-2.

99. При *транс*-E2-отщеплении *мезо*-2,3-дибромбутана образуются *цис*-2-бромбутен-2, оптически активный 2,3-дибромбутан образует *транс*-2-бромбутен-2.

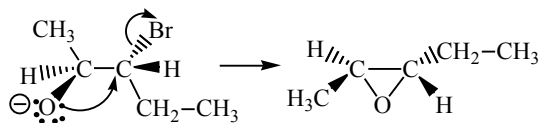
100.



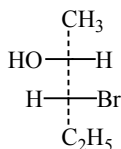
эритро-1



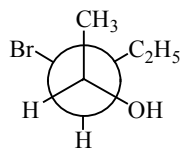
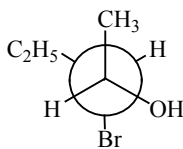
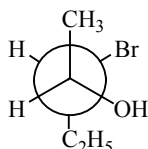
энергетически выгодна
и реакционноспособна



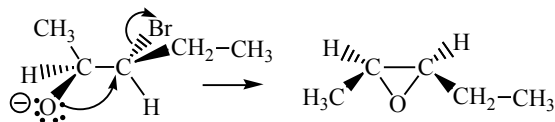
транс-1-метил-2-этилоксиран



мрео-1



энергетически
выгодна и реак-
ционноспособна



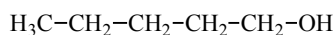
цис-1-метил-2-этилоксиран

3.6. Спирты

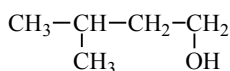
101. Для того чтобы не допустить ошибок при записи изомеров, следует пользоваться следующим алгоритмом: вначале вывести все первичные спирты $C_{n-1}H_{2n-1}CH_2OH$, затем вторичные спирты $RR'CHOH$, в которых сумма атомов углерода в R и R' должна быть равна $n - 1$, и, наконец, третичные спирты $RR'R''COH$.

Для состава $C_5H_{12}O$ получаются:

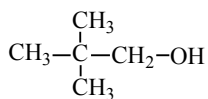
- 1) первичные спирты



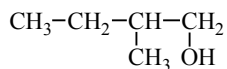
n-амиловый,
бутилкарбинол, пентанол-1



изоамиловый, изобутилкарбинол
3-метилбутанол-1

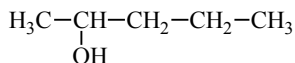


неопентиловый, третбутилкарбинол, 2,2-диметилпропанол-1

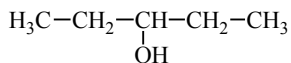


вторбутилкарбинол, 2-метилбутанол-1

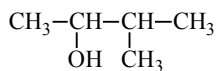
2) вторичные спирты



вторамиловый, метил-*n*-пропилкарбинол, пентанол-2

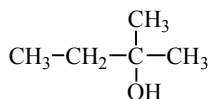


диэтилкарбинол, пентанол-3



вторизоамиловый, метилизопропилкарбинол, 3-метилбутанол-2

3) третичные спирты



третамиловый, диметилэтилкарбинол, 2-метилбутанол-2

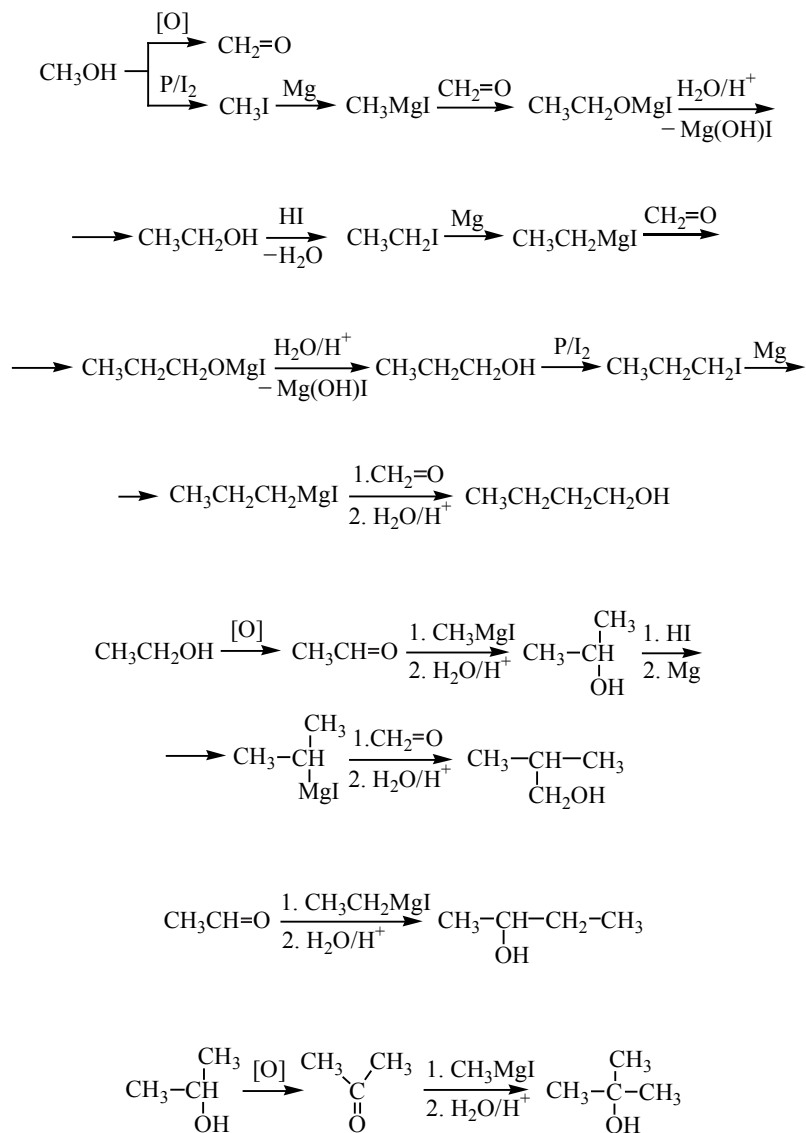
102. 9 изомерных спиртов.

103. 15 изомерных вторичных и 7 третичных спиртов.

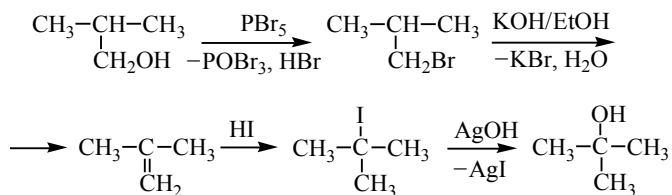
104. 17 изомерных третичных спиртов.

105. 20 третичных спиртов.

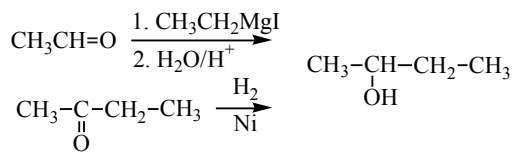
106. Получение спиртов можно осуществить по следующим схемам:



107. Получение спирта можно осуществить по следующей схеме:

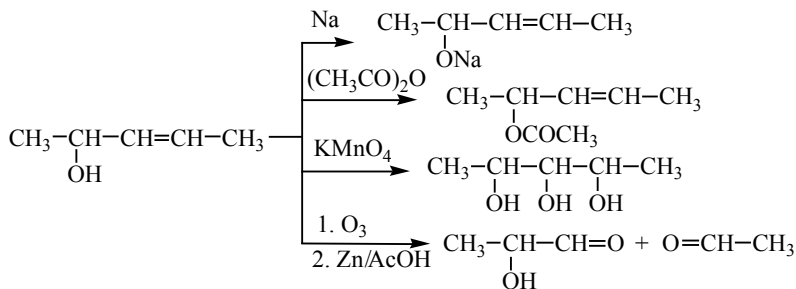


108. Оптически активный бутиловый спирт – бутанол-2 можно получить следующими способами:

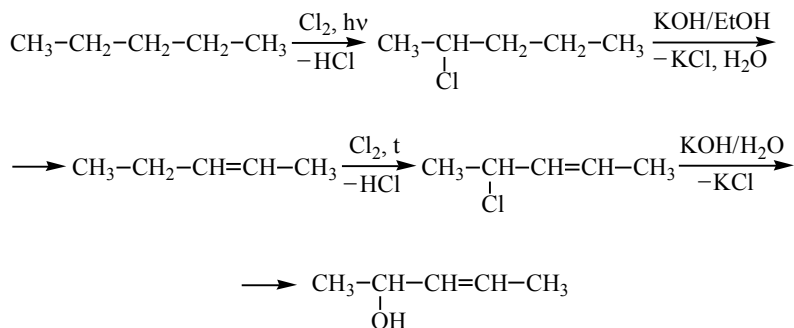


109. Используя последовательность превращений, указанную в ответе к заданию 106, необходимо получить 2-метилбутанол-1, пентанол-2 и 3-метилбутанол-2.

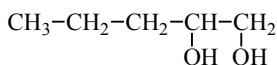
110. Искомым соединением является непредельный спирт:



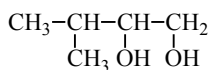
Получить пентен-3-ол-2 можно следующим образом:



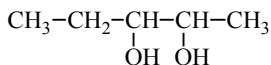
111. Искомое соединение пентен-4-ол-2 можно получить по реакции уксусного альдегида с аллилмагнибромидом.
112. Искомое соединение 2-метилпентен-4-ол-2 можно получить по реакции ацетона с аллилмагнибромидом.
113. Гликоли α -ряда (производные этиленгликоля):



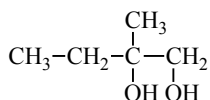
пентандиол-1,2



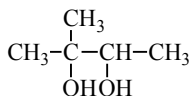
3-метилбутандиол-1,2



пентандиол-2,3

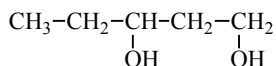


2-метилбутандиол-1,2

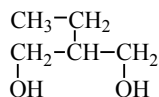


2-метилбутандиол-2,3

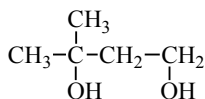
Гликоли β-ряда (производные триметиленгликоля):



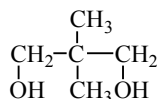
пентандиол-1,3



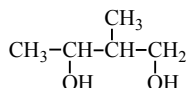
3-этилпропандиол-1,3



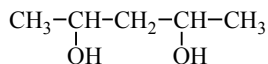
3-метилбутандиол-1,3



2,2-диметилпропандиол-1,3

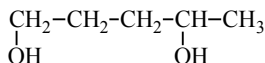


2-метилбутандиол-1,3

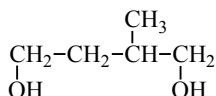


пентандиол-2,4

Гликоли γ-ряда (производные тетраметиленгликоля):

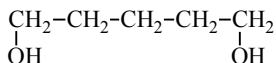


пентандиол-1,4



2-метилбутандиол-1,4

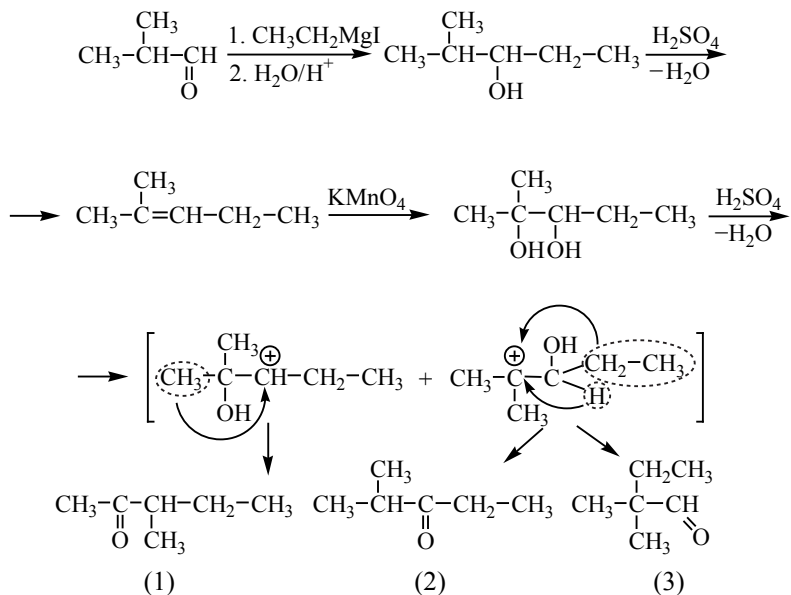
Гликоли δ-ряда (производные пентаметиленгликоля):



пентандиол-1,5

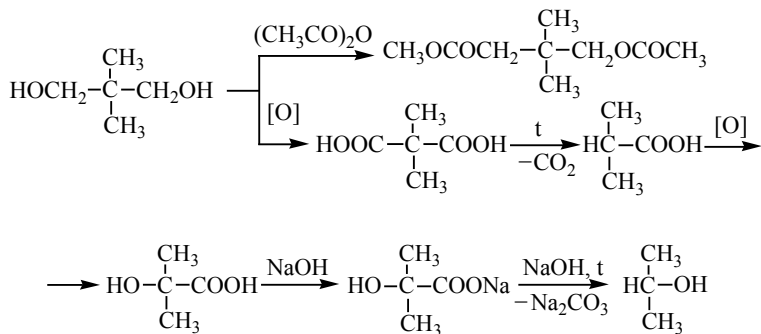
114. Используя последовательность гликолей α-, β-, γ-, δ- и т. д. (см. ответ к заданию 113), получаем 33 изомера: 8 гликолей α-ряда, 11 гликолей β-ряда, 9 гликолей γ-ряда, 4 гликоля δ-ряда и 1 гликоль ε-ряда.

115. Синтез этилизопропилкарбинола осуществляют по такой схеме:

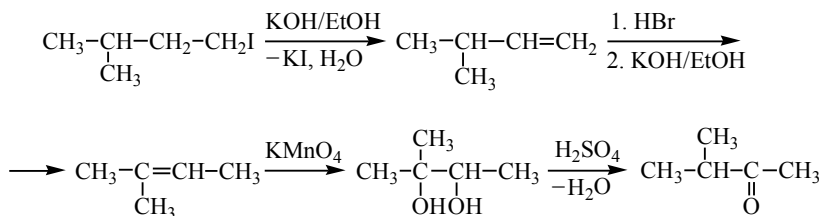


В результате пинаколиновой перегруппировки 2-метилпентандиола-2,3 могут получиться три изомерных карбонильных соединения, из которых 2-метилпентанон-3 является преимущественным [(2) > (1) > (3)].

116. Искомым соединением является следующий спирт:

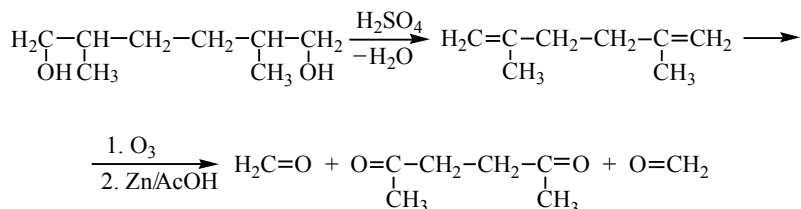


117. Гликолей α -ряда, содержащих углеродный скелет изопентана, может быть три: 2-метилбутандиол-1,2; 3-метилбутандиол-1,2 и 2-метилбутандиол-2,3. Только в случае последнего соединения при pinaколиновой перегруппировке можно получить кетон:

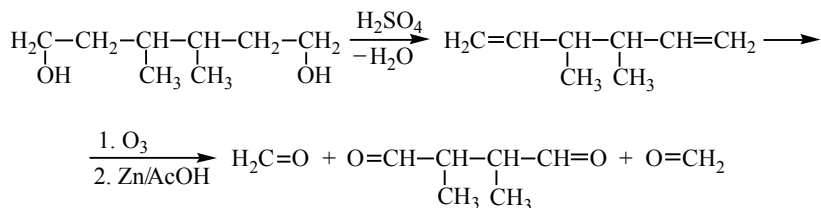


118. Необходимое соединение получается путем последовательных превращений ацетона в пинакон, затем в пинаколин, оксинитрил и эфир оксикислоты. Восстановление последнего с помощью LiAlH_4 приводит к получению 2,3,3-триметилбутандиола-1,2.

119. а)

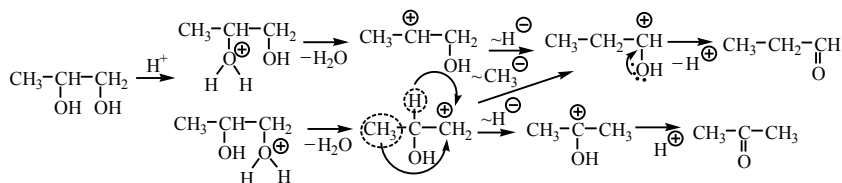


б)



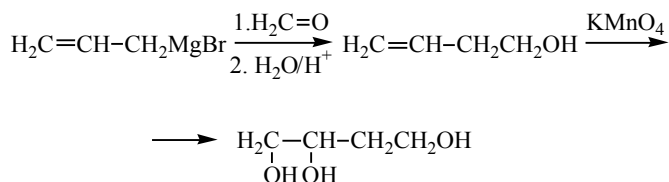
Отличить гександион-2,5 от 2,3-диметилбутандиоля можно путем использования реакции серебряного зеркала.

120. При пинаколиновой перегруппировке легче мигрирует тот атом или радикал, который в наибольшей степени стабилизирует карбокатионный центр (делокализует положительный заряд).

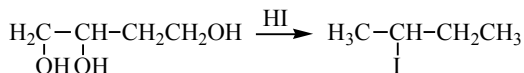


Преимущественно будет получаться пропаналь, поскольку метильный радикал обеспечивает больший положительный индуктивный эффект по сравнению с атомом водорода.

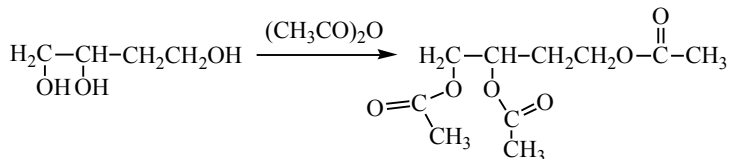
121. При пинаколиновой перегруппировке 2-метилпропандиола-1,2 могут получиться изомасляный альдегид и метилэтилкетон. Преимущественно образуется кетон.
122. Синтез бутантриола-1,2,4 можно осуществить по следующей схеме:



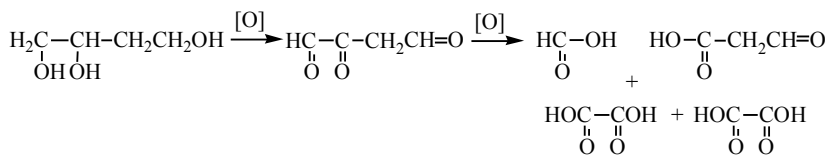
Реакция, доказывающая нормальное строение:



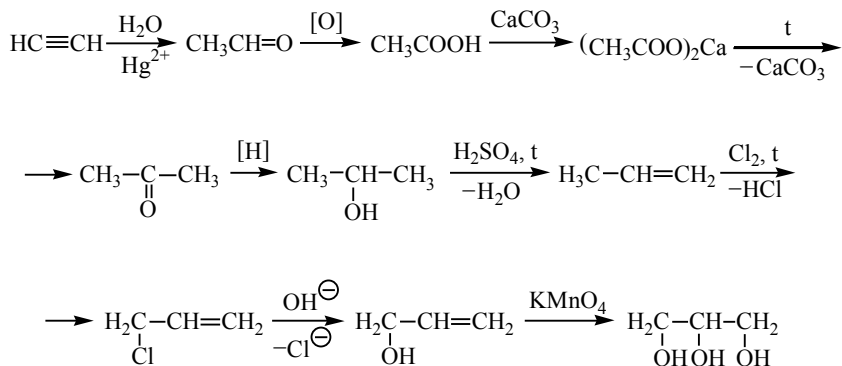
Реакция, подтверждающая трехатомность спирта:



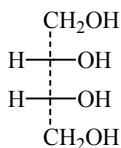
Расположение гидроксильных групп доказывают последовательные реакции:



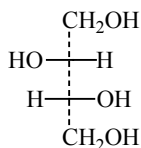
123. Синтез можно осуществить по следующей схеме:



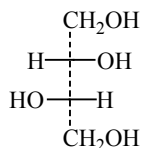
124.



(1)



(2)



(3)

(1) – мезо-форма, оптически неактивна; (2) и (3) – энантиомеры; (1) и (2), (2) и (3) – диастереомеры.

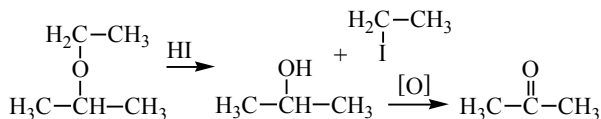
125. Соединение **К**: 2,7-диметилоктанол-2.

126. Соединение **З**: пинаколин.

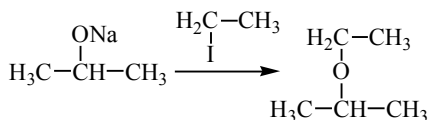
127. Соединение **Ж**: 2,2,4,5-тетраметилдиоксолан.

3.7. Простые эфиры

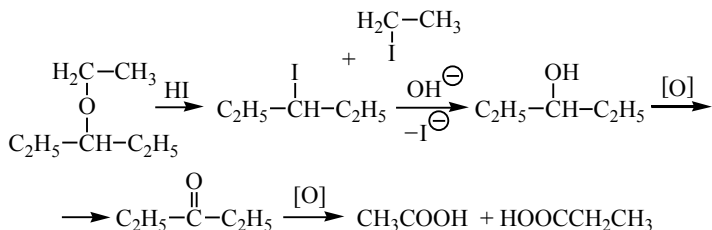
128.



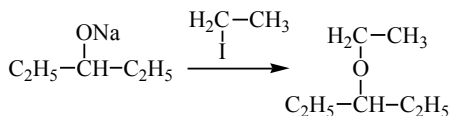
Синтезировать изопропилэтиловый эфир можно по следующей схеме:



129.



Синтезировать эфир можно по следующей схеме:



130. Отсутствие реакций с металлическим натрием и с йодистым метилмагнием говорит о том, что исследуемое соединение $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ представляет собой простой эфир – пропилгептиловый, поскольку при воздействии на него HI получаются соединения $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ и $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{I}$. Температура кипения первого соединения соответствует температуре кипения йодистого

изопропила. Что касается строения гептилового радикала, то образование кетона указывает на то, что ему соответствует вторичный спирт. Образование масляной и изомасляной кислот при окислении кетона возможно, если его строение отвечает строению 2-метилгексанона-3. Таким образом, строение вещества $C_7H_{15}I$ соответствует строению 2-метил-3-йодгексана.

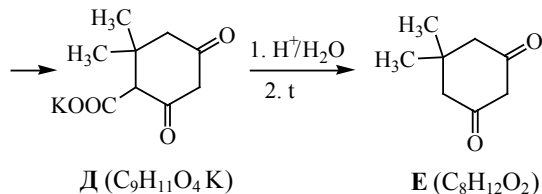
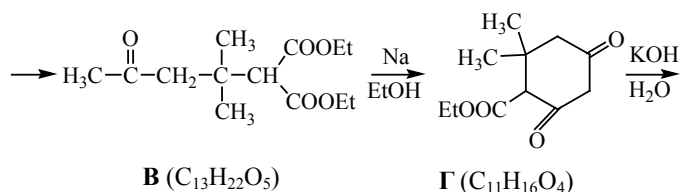
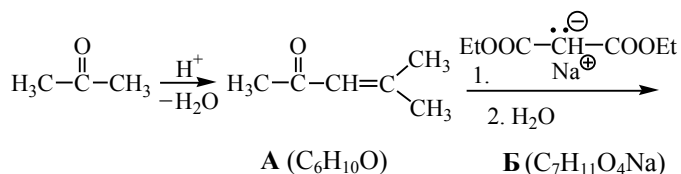
131. Метилвторобутиловый эфир.

132. Диизопропиловый эфир.

133. *n*-Пропил-*n*-амиловый эфир.

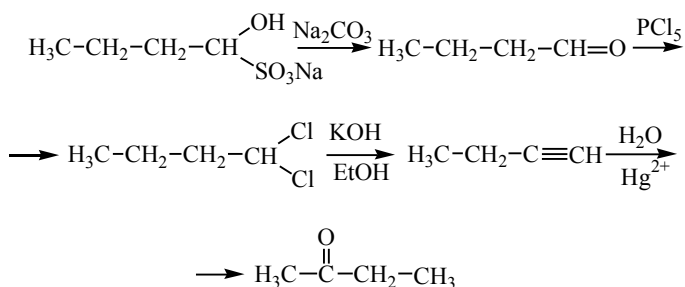
3.8. Карбонильные соединения (альдегиды, кетоны)

134.

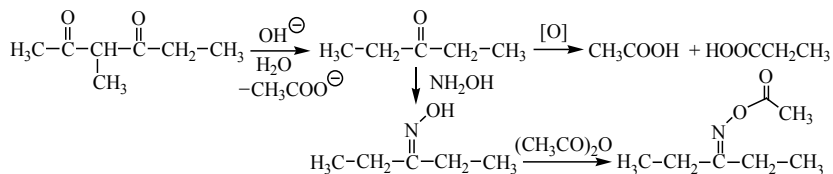


Соединение **Е**: 5,5-диметилциклогександион-1,3 (димедон).

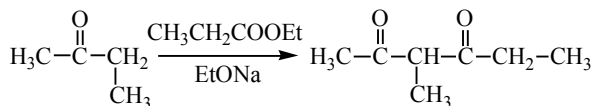
135. Описанные превращения выражаются в виде следующей схемы:



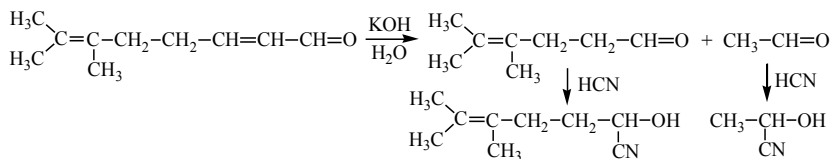
136. Исходным соединением является β -дикетон с таким возможным химическим строением: гептандион-2,4; 5-метилгександион-2,4; 3-метилгександион-2,4; 3,3-диметилпентандион-2,4; 3-этилпентандион-2,4. Но только 3-метилгександион-2,4 удовлетворяет условиям задачи:

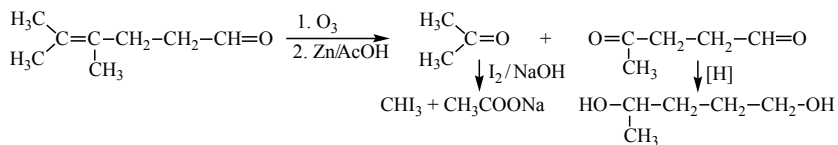


Получить 3-метилгександион-2,4 можно по схеме:



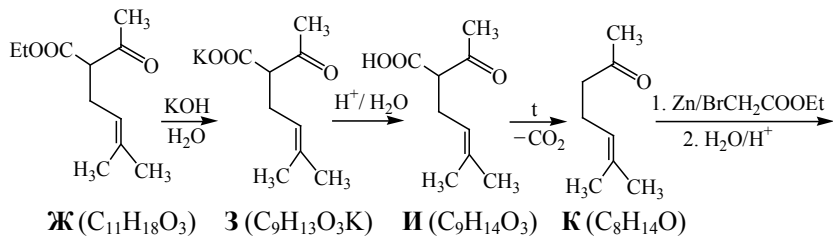
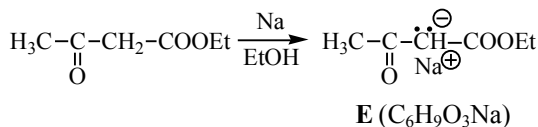
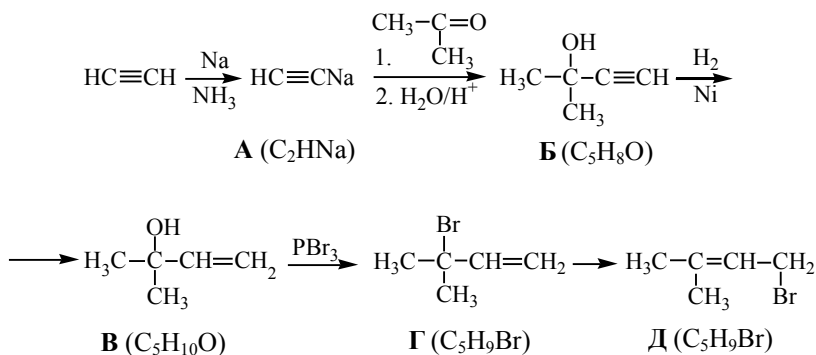
137.

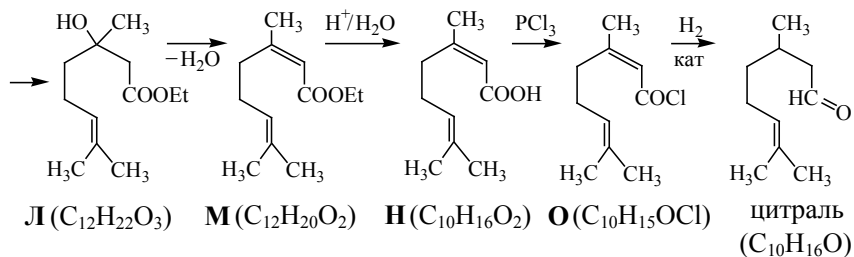




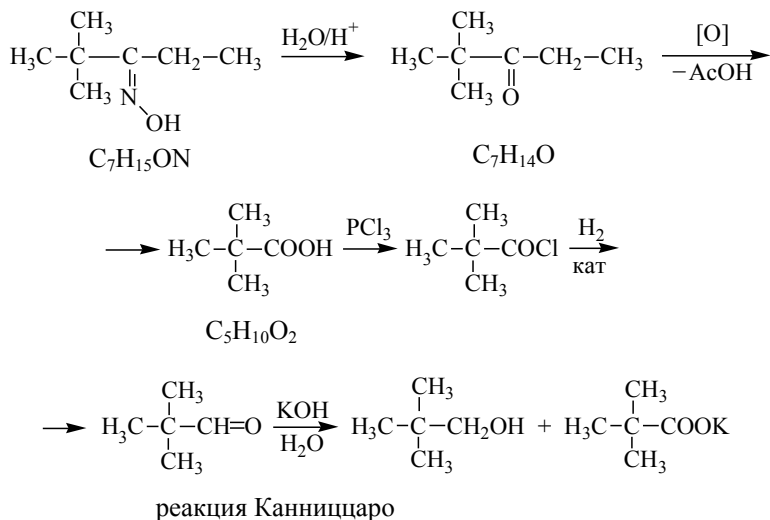
Также условиям задачи удовлетворяет 4,5,6-триметилгептадиен-2,5-аль.

138. Превращения описываются следующими схемами:

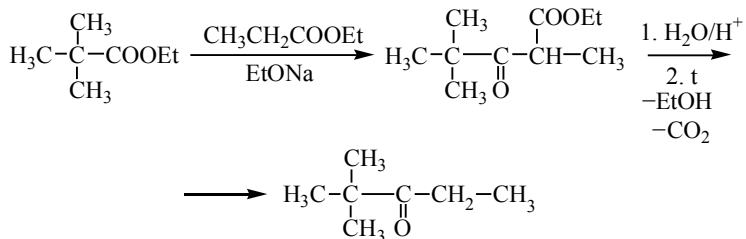




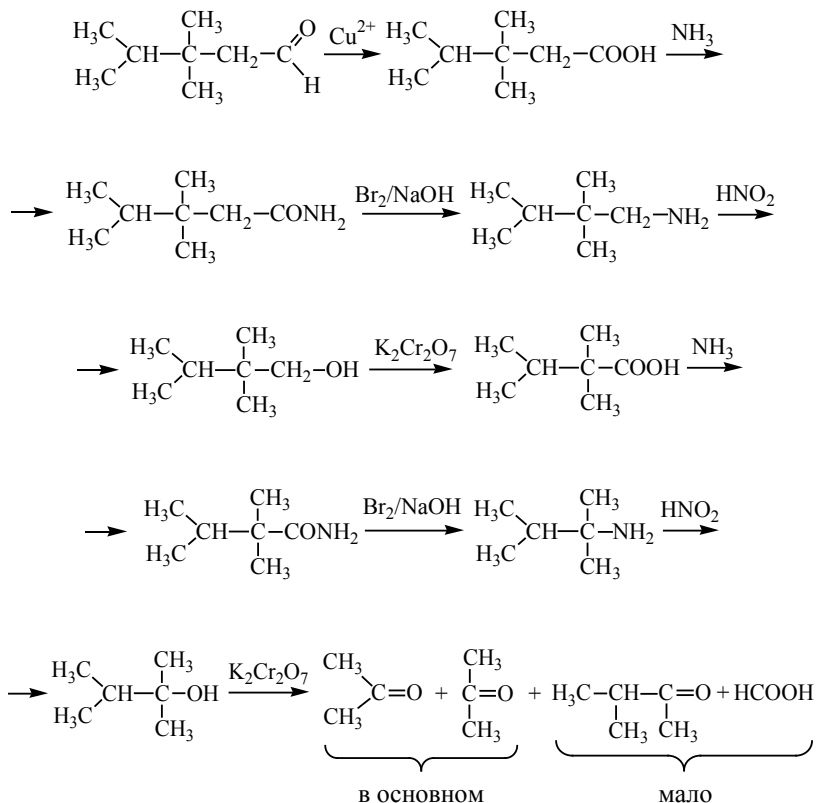
139.



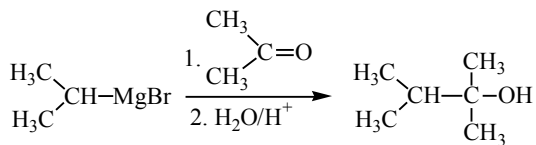
Синтезировать оксим можно из соответствующего кетона, который получается в результате последовательных реакций:



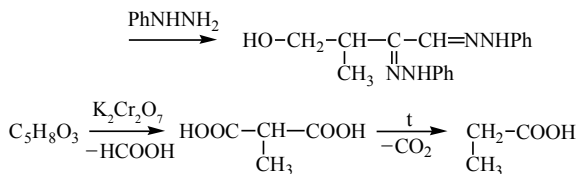
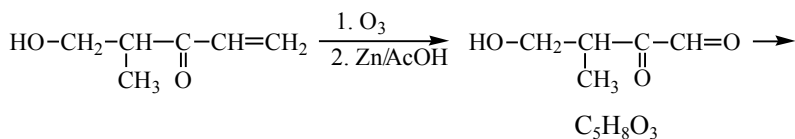
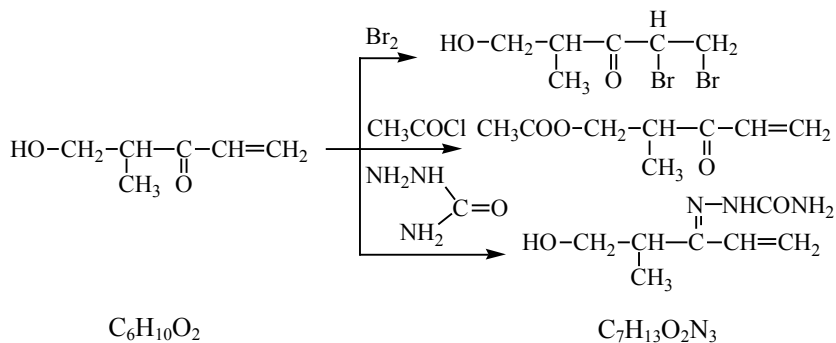
140.



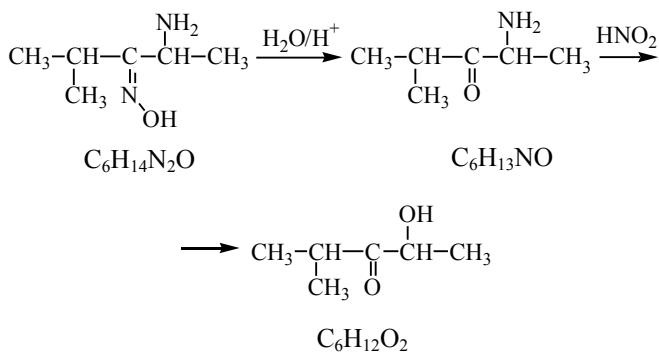
Строение 2,3-диметилбутанола-2 доказывают встречным синтезом:

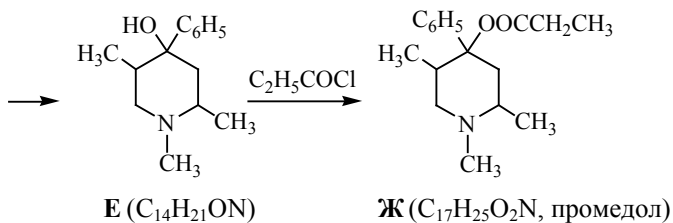
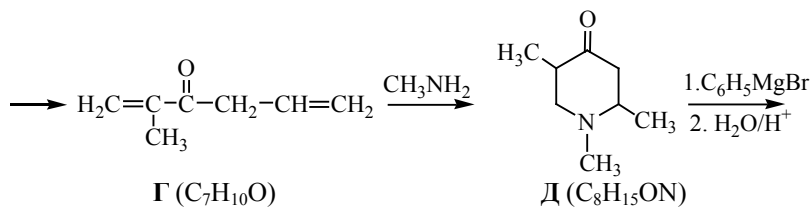


141. Указанные превращения отражены на схемах:

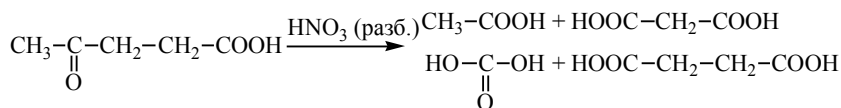
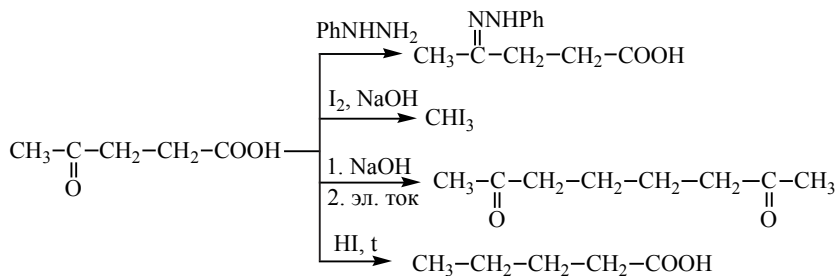


142. Указанные превращения отражены на схемах:

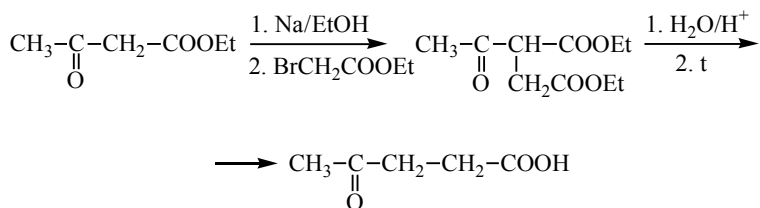




145.

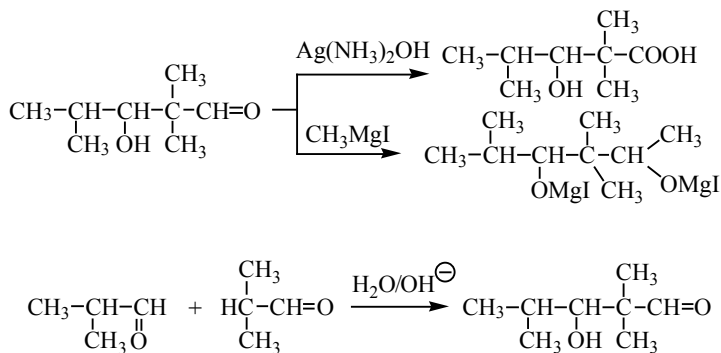


Синтезировать левулиновую кислоту можно по следующей схеме:

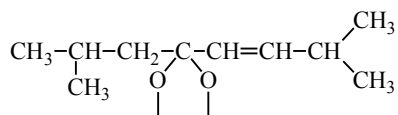


146. Соединение **М** – 2,7-диметилоктан-2-ол.

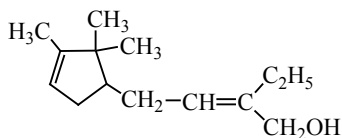
147. Указанные превращения отражены на схемах:



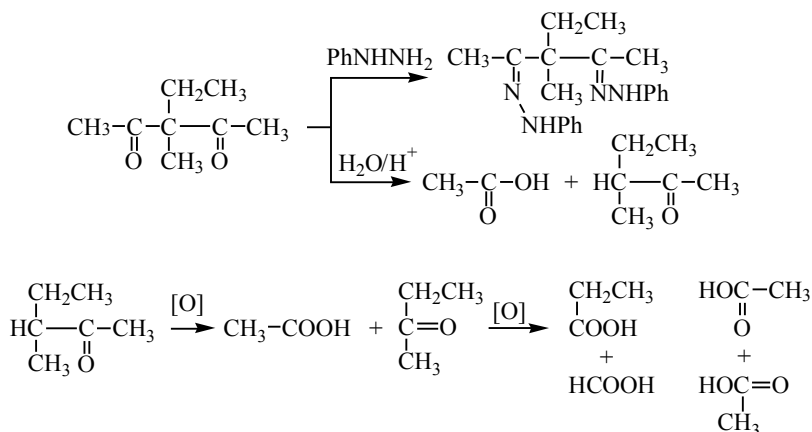
148. Соединение **З**:



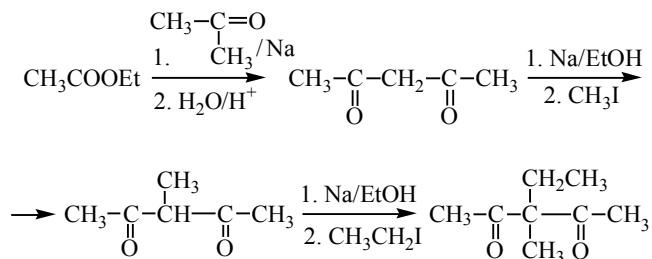
149. Соединение **Е**:



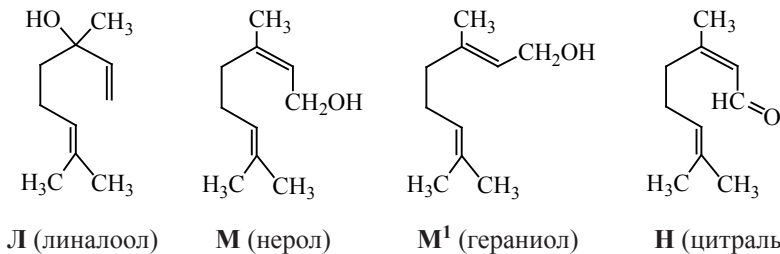
150.



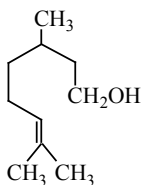
Синтез 3-метил-3-этилпентандиона-2,4 можно осуществить по следующей схеме:



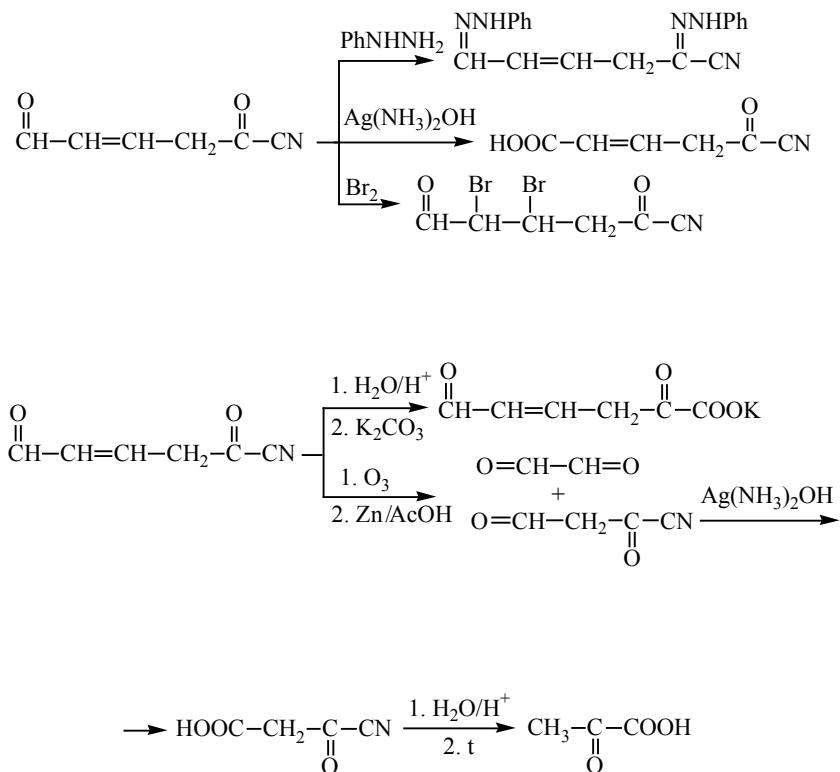
151. Искомые соединения имеют следующие структурные формулы:



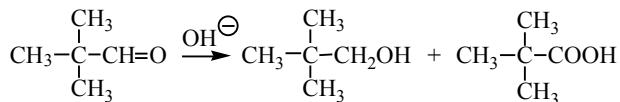
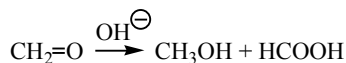
152. Соединение **Н** – цитронеллол:



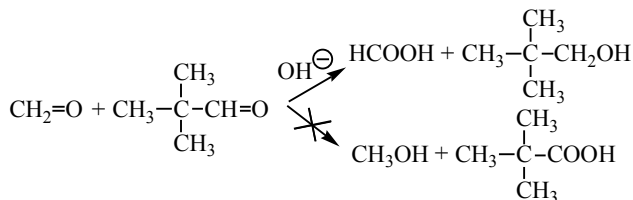
153. Указанные превращения отражены на схемах:



154.

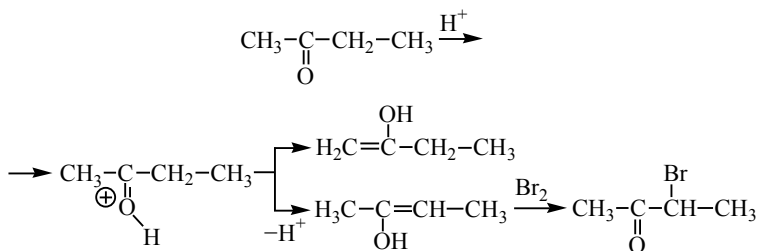


При смешанной реакции Каннищаро формальдегид будет, скорее, восстанавливать триметилацетальдегид до неопентилового спирта, чем окислять его в триметилуксусную кислоту.

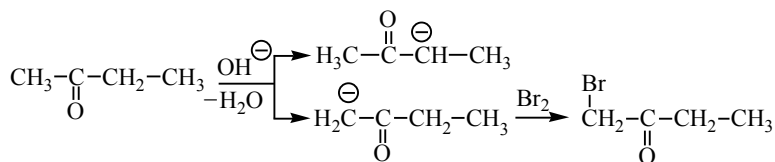


Это связано с большей активностью карбонильной группы в формальдегиде в реакции присоединения гидроксид-аниона и пространственными затруднениями карбонильной группы в триметилацетальдегиде.

155.

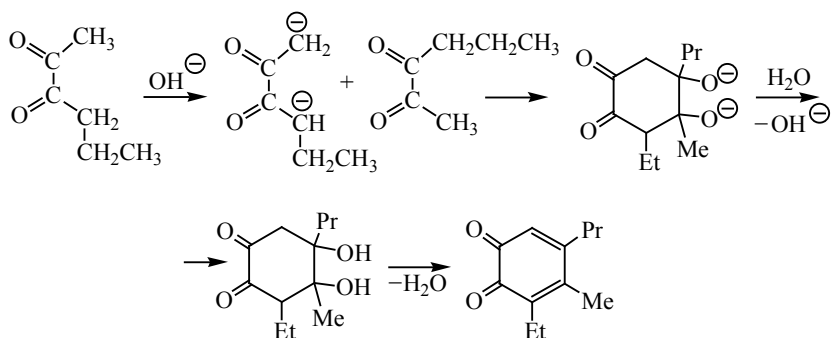
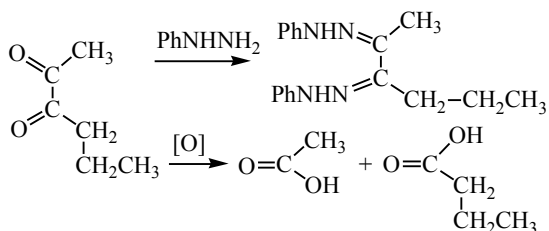


Метилэтилкетон галогенируется в присутствии кислого катализатора преимущественно в этильной части молекулы, поскольку из двух енолов устойчивым является енол с наиболее замещенной двойной связью.

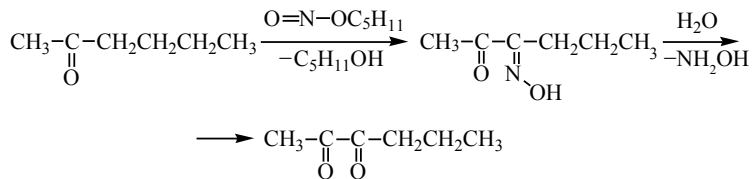


В присутствии щелочного катализатора бромирование протекает по метильной группе, поскольку из двух карбанионов более устойчив тот, который не испытывает положительного индуктивного эффекта метильной группы.

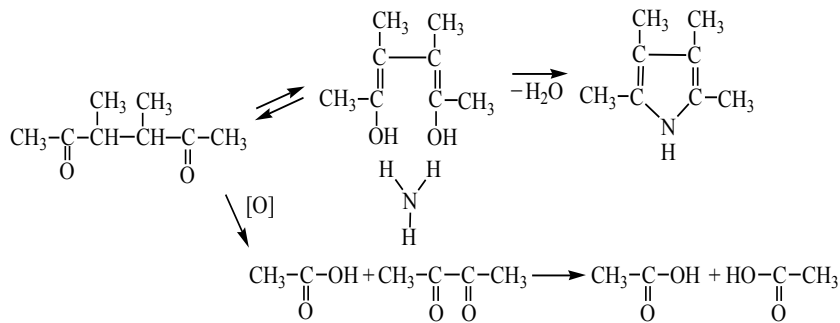
156. Указанные превращения отражены на схемах:



Синтезировать гександион-2,3 можно путем приведенных далее превращений.

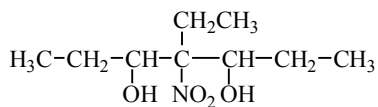


157. Указанные превращения отражены на схеме:

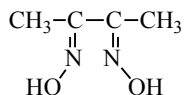


158. Искомое соединение – янтарный диальдегид.

159. Соединение **Ж**:



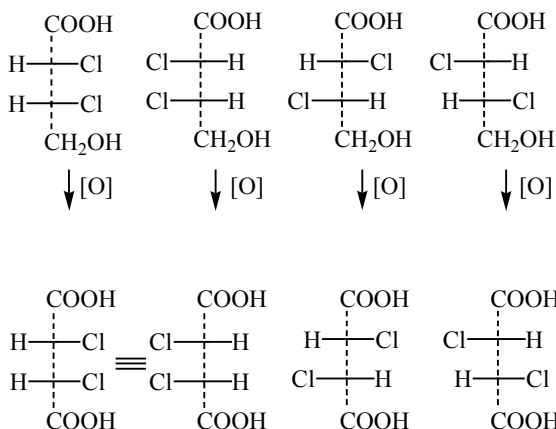
160. Соединение **Ж**:



161. 8 альдегидов и 6 кетонов.

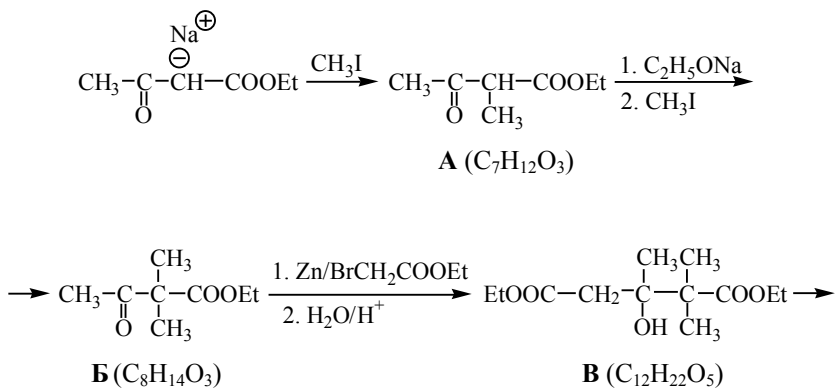
3.9. Карбоновые кислоты

162. Монокарбоновая кислота существует в виде 4 стереоизомеров:



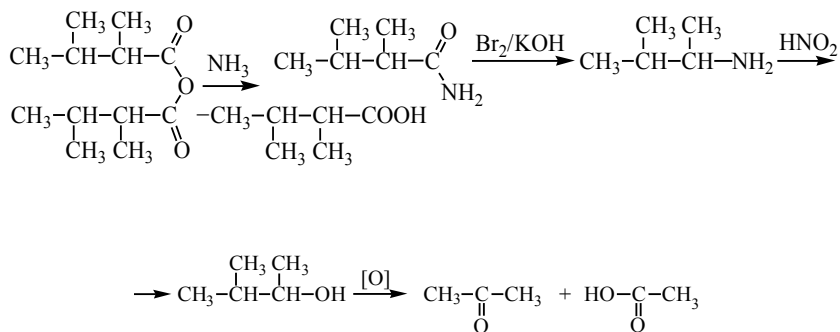
Дикарбоновой кислоте, образующейся при окислении, соответствуют уже 3 стереоизомера.

163. Указанные превращения отражены на схеме:

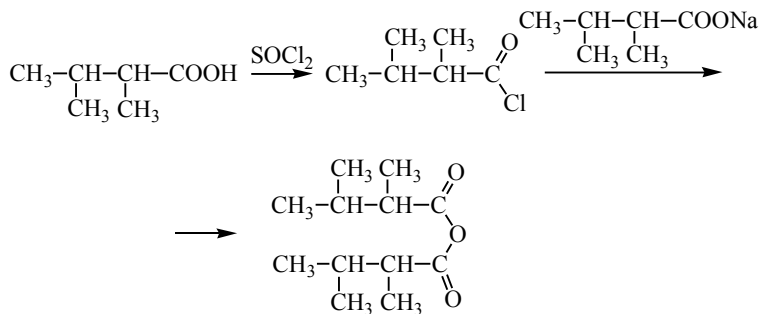




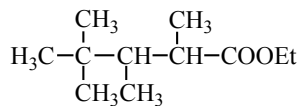
164. Указанные превращения отражены на схеме:



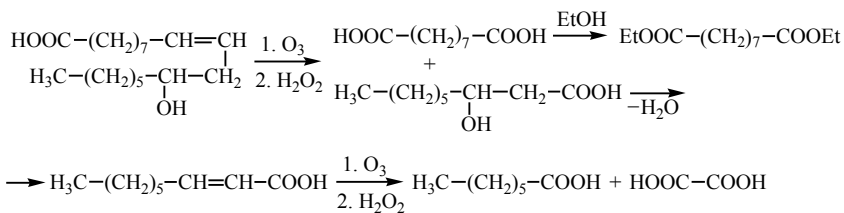
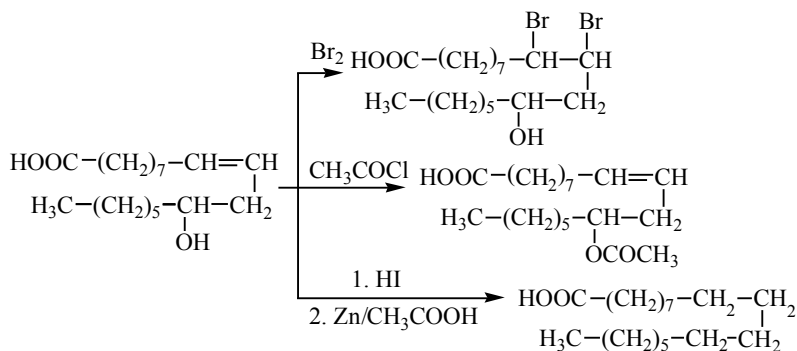
Синтез ангидрида возможен по такой схеме:



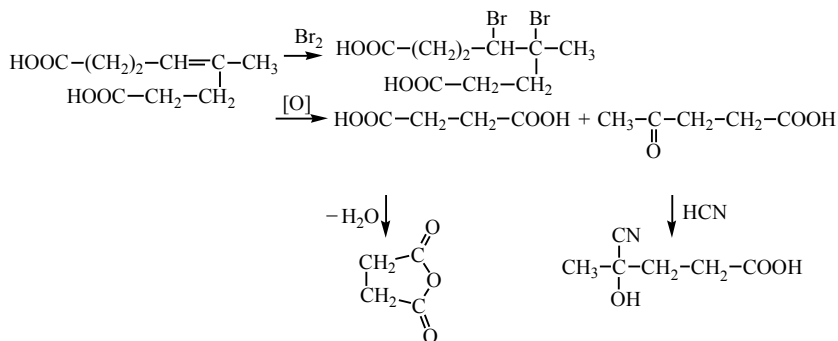
165. Искомое соединение:



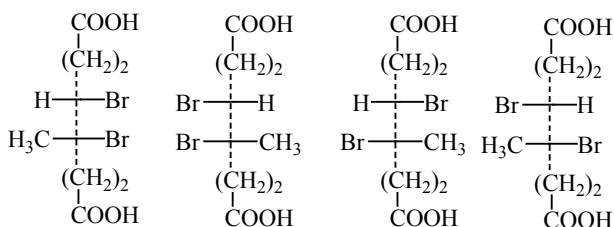
166. Указанные превращения отражены на схемах:



167.

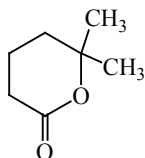


Дибромпроизводное имеет 4 оптических изомера:

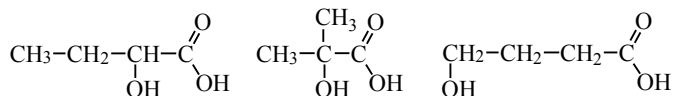


Если метильную группу заменить на атом водорода, то число оптических изомеров сократится до 3.

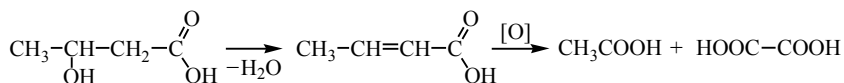
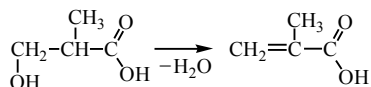
168. Соединение **Ж** ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$):



169. Образование сложного эфира, который реагирует с метилмагниййодидом с выделением метана, указывает, что соединение является оксикислотой. Изомерные α - и γ -оксикислоты



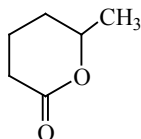
при нагревании, теряя воду, образуют лактиды и лактоны, не содержащие двойной связи. Изомерные β-оксикислоты



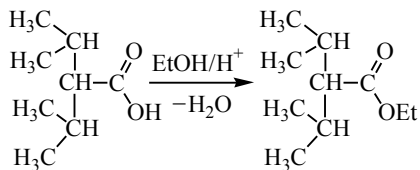
при дегидратации образуют α,β-непредельные кислоты, из которых только одна при окислении дает уксусную кислоту.

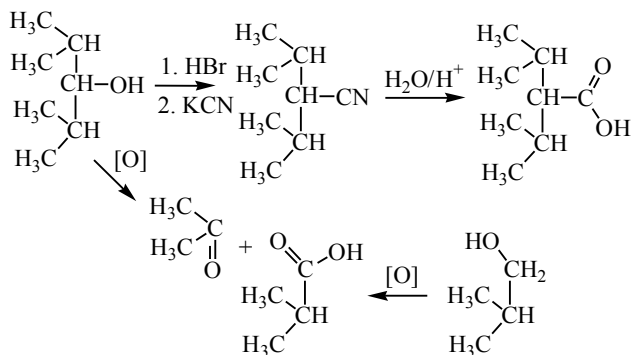
170. Искомое соединение – сложный эфир изоамилового спирта и изовалерьяновой кислоты.

171. Соединение **И**:



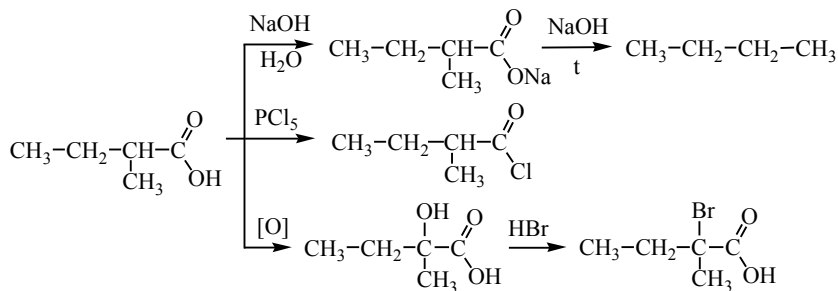
172.





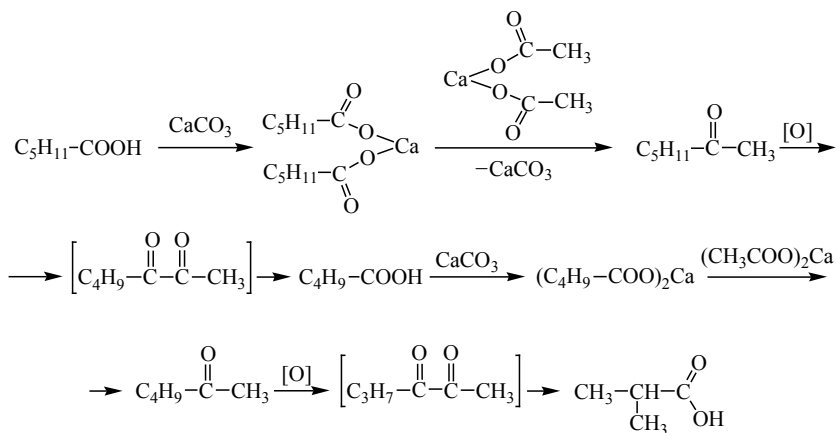
Синтезировать диизопропилуксусную кислоту можно путем алкилирования малонового эфира бромистым изопропилом с последующим омылением и декарбоксилированием. Второй путь синтеза использует условия задачи последовательного превращения гептилового спирта, который получается по реакции взаимодействия изопропилмагнийбромид и изомасляного альдегида.

173.



Синтезировать 2-метилбутановую кислоту можно путем метилирования, а затем этилирования малонового эфира с последующим омылением и декарбоксилированием.

174. Если предположить, что соединение $C_6H_{12}O_2$ – предельная карбоновая кислота, то дальнейшие превращения выявляют строение углеводородного радикала:

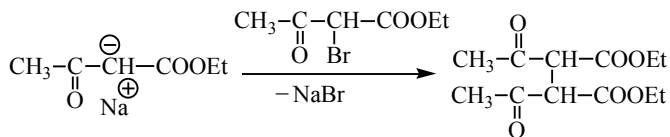


Таким образом, соединение состава $C_6H_{12}O_2$ – 4-метилпентаналь.

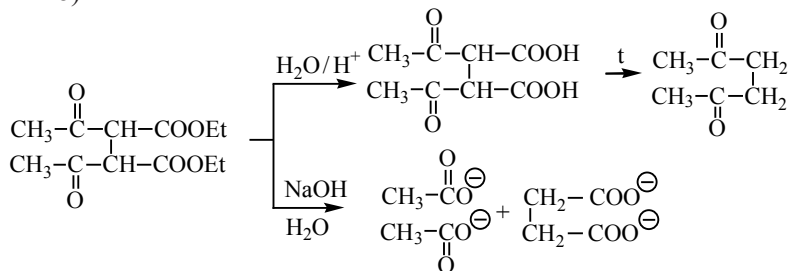
175. Соединение состава $C_7H_{14}O_2$ – 2-этил-3-метилбутановая кислота.

176. Указанные превращения отражены на схемах:

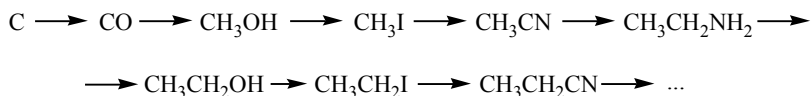
а)



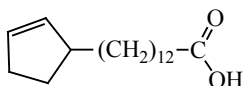
б)



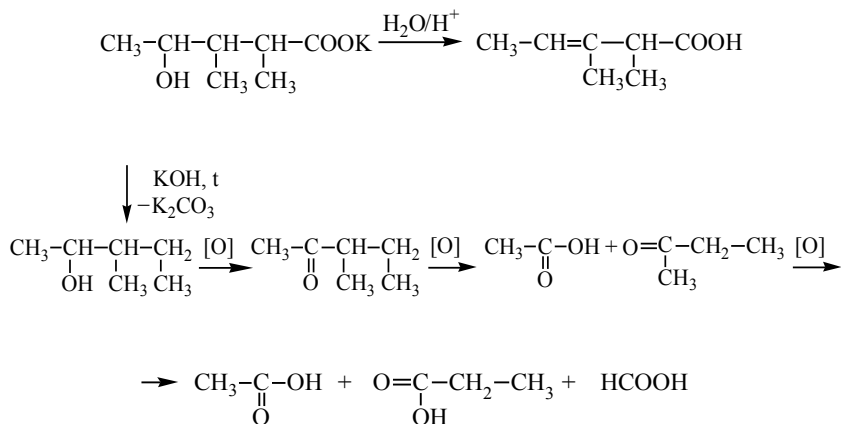
177. Один из способов синтеза предполагает получение метил-йодида и далее повторение последовательных реакций с цианидом калия, реакций восстановления, дезаминирования и галогенирования.



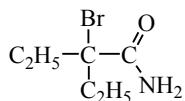
178. Хаульмугровая кислота:



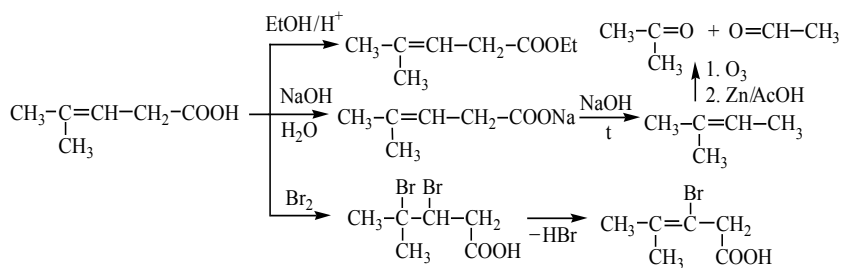
179. Указанные превращения отражены на схемах:



180. Нейронал – диэтилбромацетамид:

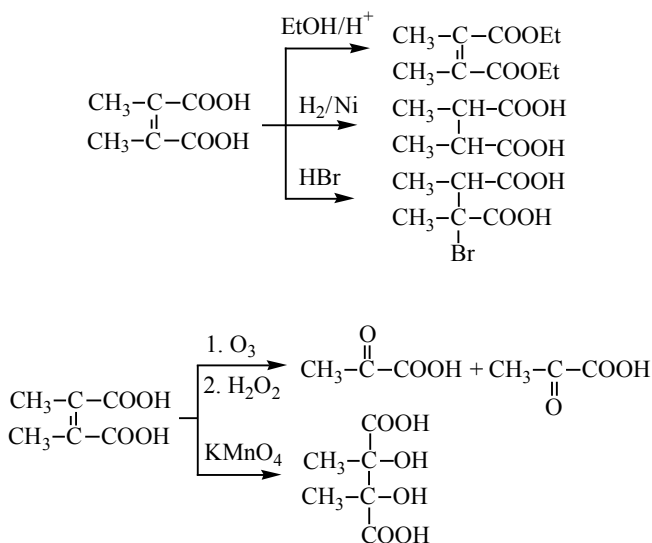


181. Указанные превращения отражены на схеме:



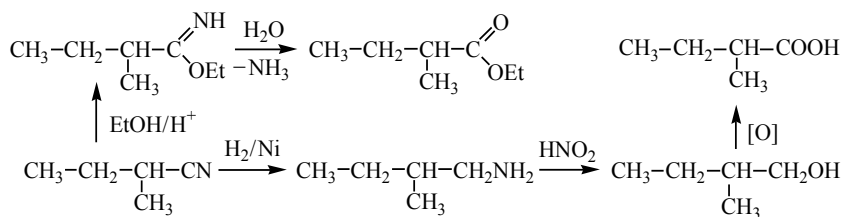
182. Соединение $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ – ацетамид.

183.

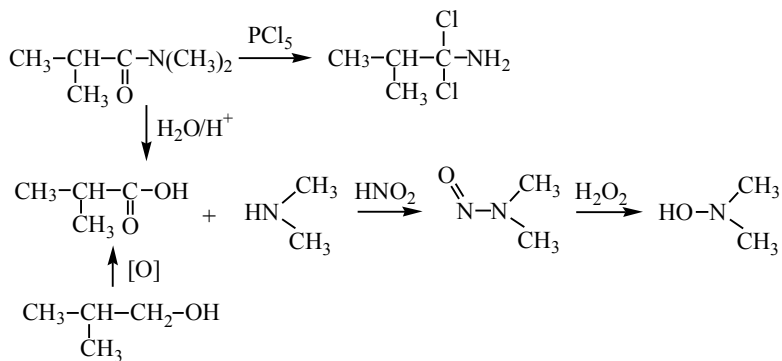


Исходным соединением является *цис*-2,3-диметилбутен-2-диовая кислота (диметилмалеиновая), поскольку при обработке соединения $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ перманганатом калия образуется соединение состава $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$, которое нельзя разделить на оптически активные изомеры.

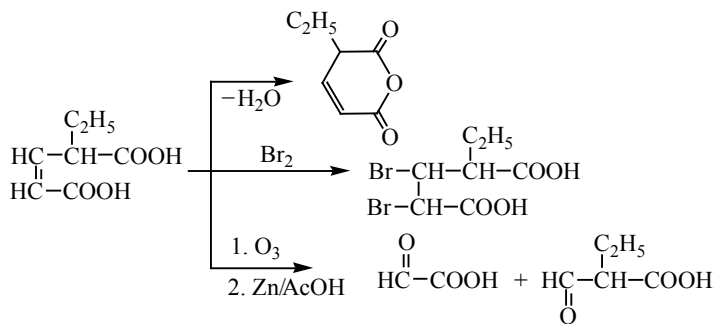
184. Указанные превращения отражены на схеме:



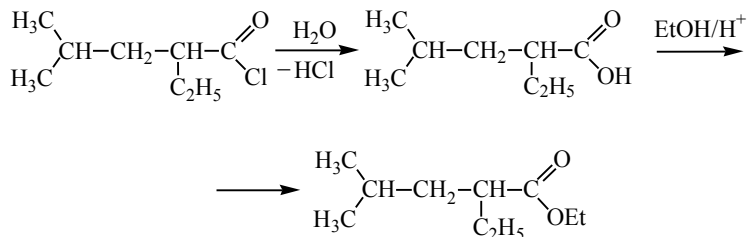
185. Указанные превращения отражены на схеме:



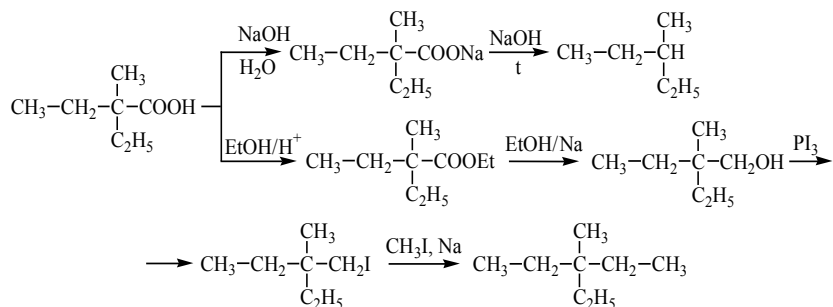
186. Указанные превращения отражены на схеме:



187. Указанные превращения отражены на схеме:



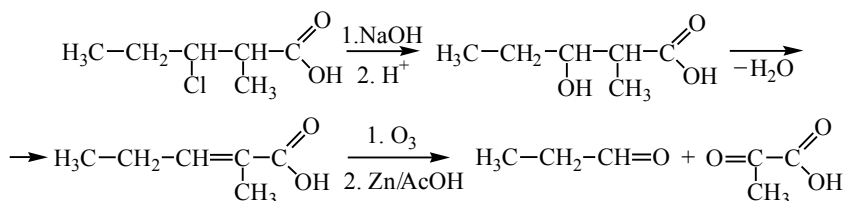
188. Указанные превращения отражены на схеме:



Второй вариант ответа – 3-этилгексановая кислота.

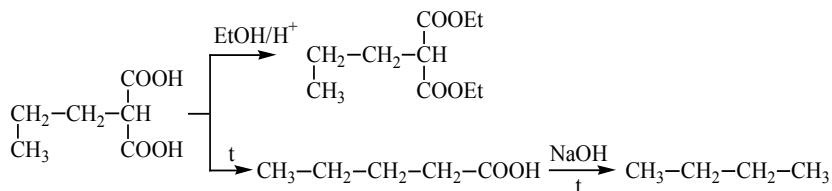
189. Способ доказательства строения соединения аналогичен способу, использованному в ответе к заданию 140.

190.



Получить 2-метил-3-хлорпентановую кислоту можно, последовательно проводя альдолизацию пропионового альдегида, окисление альдоля и обработку хлороводородом оксикислоты.

191.

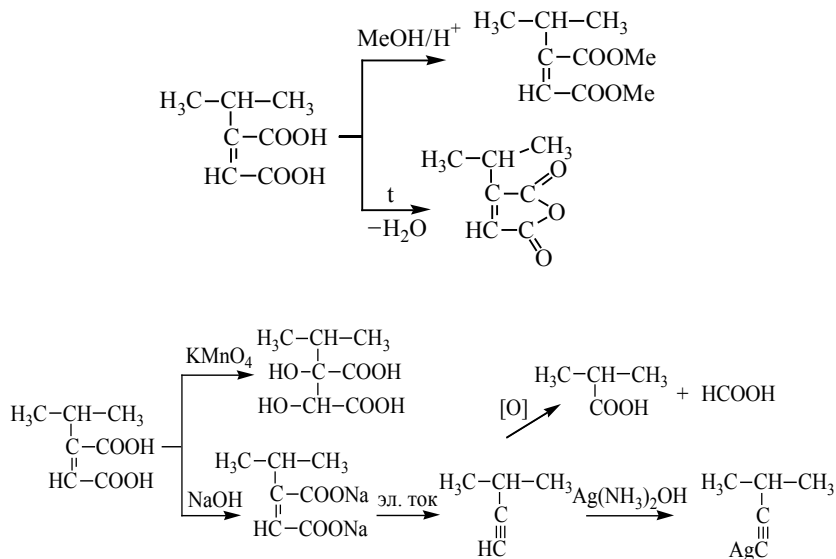


Изомерная изопропилмалоновая кислота в виде соли при сплавлении со щелочью образует изобутан, а метилэтилмалоновая кислота не реагирует с этилатом натрия.

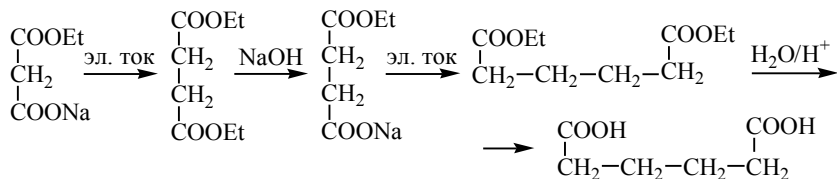
Синтез пропилмалоновой кислоты возможен из малонового эфира и 1-бромпропана.

192. Тетраоксиадипиновая кислота может существовать в виде 10 стереоизомеров (двух *мезо*-форм и четырех пар энантиомеров).

193. Указанные превращения отражены на схемах:

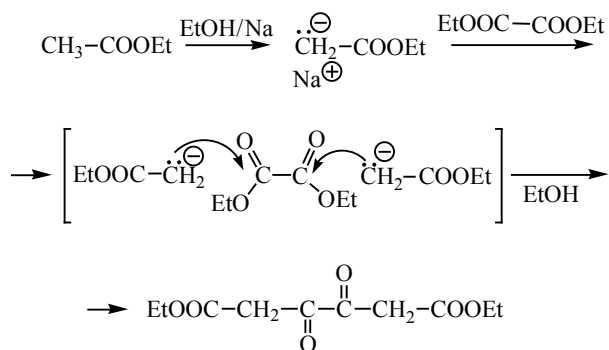


194. Указанные превращения отражены на схеме:

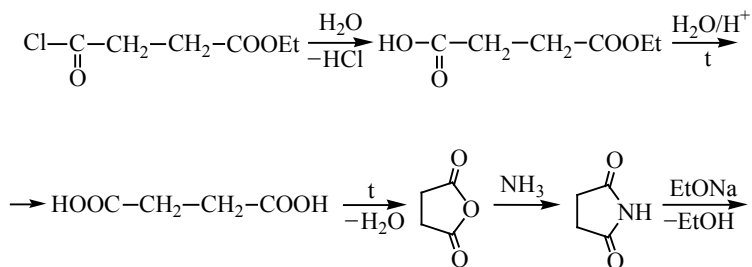


195. Искомое соединение состава $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ – 2-этил-3-метилбутановая кислота.

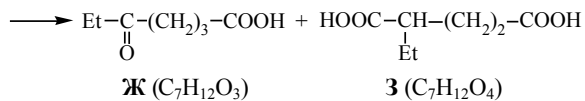
196. Взаимодействие этилацетата с диэтилоксалатом в присутствии этилата натрия протекает по механизму конденсации Кляйзена с образованием диэтилового эфира 3,4-диоксоадипиновой кислоты:



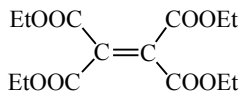
197. Указанные превращения отражены на схеме:







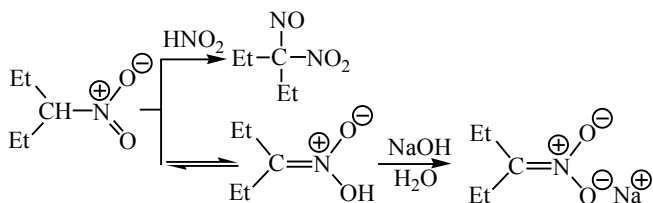
202. Соединение **З**:



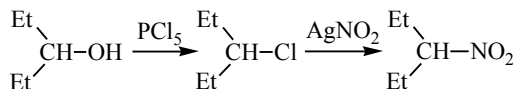
203. Соединение **З** – 3-метилбутен-2-овая кислота

3.10. Нитросоединения

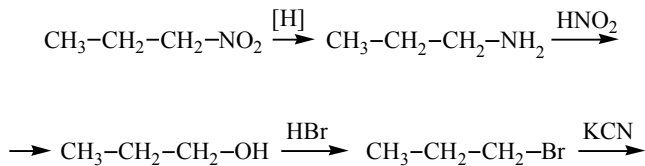
204.



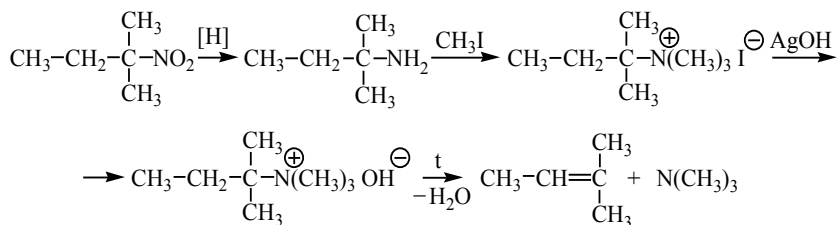
Синтезировать 3-нитрогексан можно по следующей схеме:



205. Указанные превращения отражены на схеме:

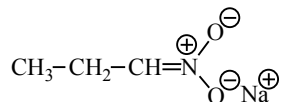


208. Указанные превращения отражены на схеме:



209. Первоначально соединение $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ необходимо восстановить до амина, затем дезаминировать до спирта и окислить его. Идентифицирование строения продуктов окисления позволяет определить строение исследуемого соединения.

210. Искомое соединение имеет следующую структурную формулу:



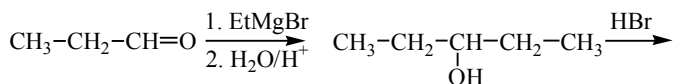
211. 4-Нитрогептан.

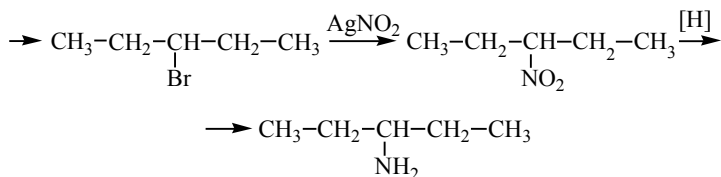
212. 2,3-Диметил-2-нитробутан.

3.11. Амины

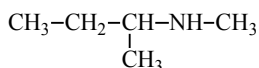
213. 8 первичных, 6 вторичных аминов и 3 третичных амина.

214. Указанные превращения отражены на схеме:



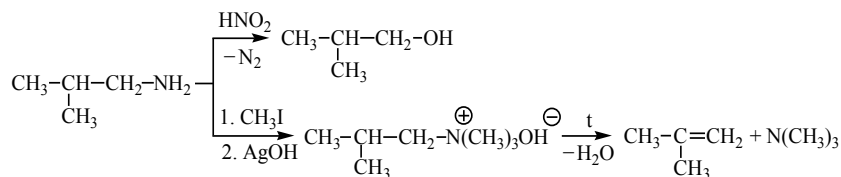


215. Искомое соединение имеет следующую структурную формулу:

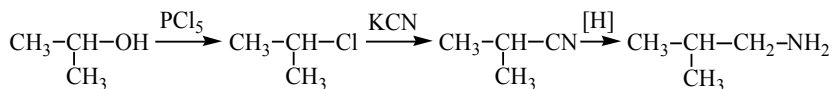


216. Аллиламин.

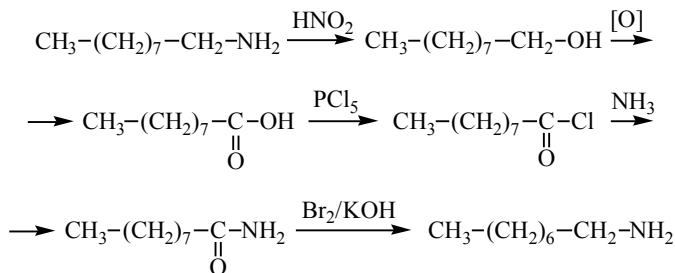
217. Указанные превращения отражены на схеме:



Синтез соединения возможен по такой схеме:



218. Доказать нормальное строение искомого первичного амина можно путем последовательных превращений:



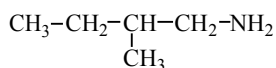
Для получения бутана из пентановой кислоты необходимо воспользоваться реакцией Дюма (сплавление соли кислоты со щелочью).

219. Триметил(*n*-бутил)аммоний гидроксид.

220. Диэтиламин.

221. 2-Аминопентан.

222. Искомое соединение имеет следующую структурную формулу:

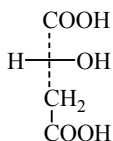


223. N-нитрозометилэтиламин.

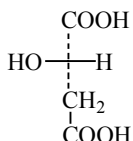
224. 2-Метил-2-аминобутан.

3.12. Оксикислоты

225.

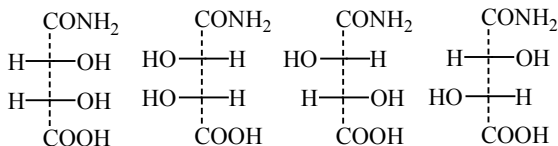


D-яблочная кислота

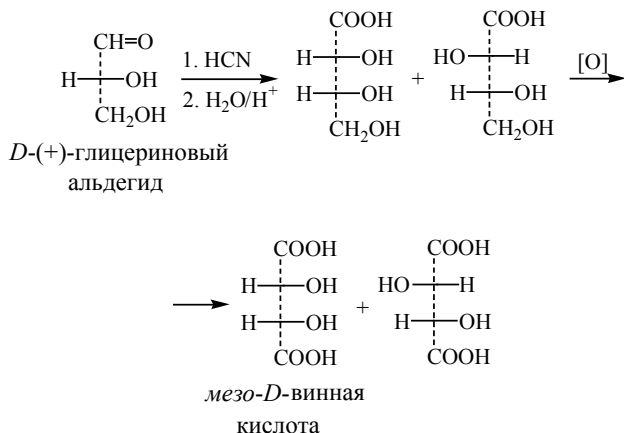


L-яблочная кислота

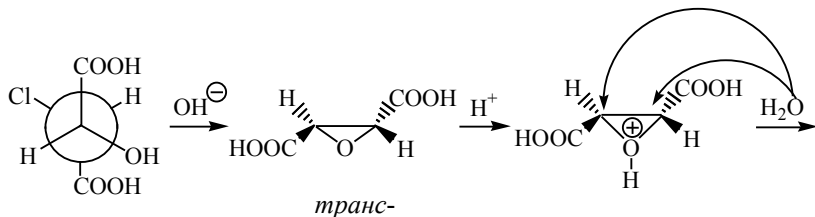
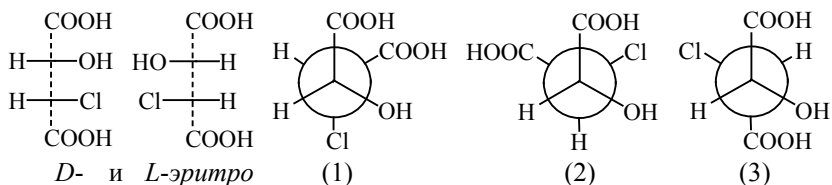
226. Формулы Фишера для моноамида винной кислоты выглядят следующим образом:

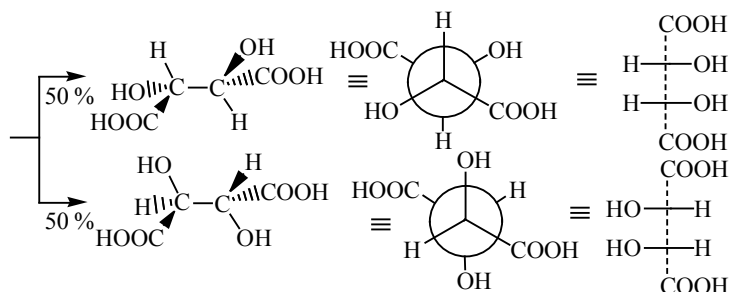


227. Указанные превращения отражены на схеме:

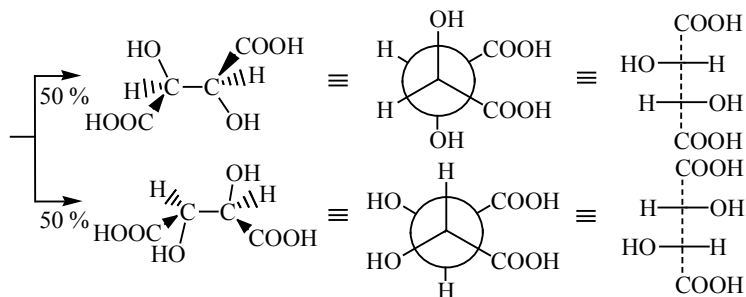
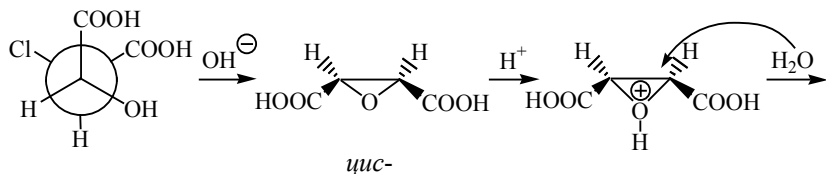
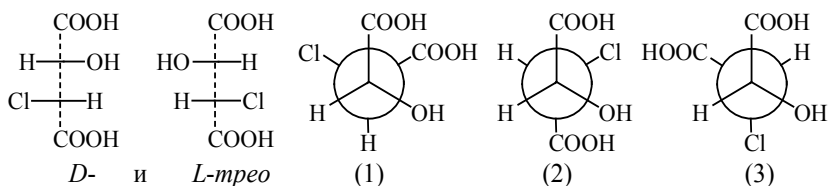


228. Реакции образования эпоксидного цикла и его раскрытие являются реакциями $\text{S}_{\text{N}}2$, протекающими с обращением конфигурации. Если в реакцию вступают *D*- и *L*-эритро-изомеры, то реакционноспособной будет конформация (3) с последующим образованием *мезо*-винной кислоты:



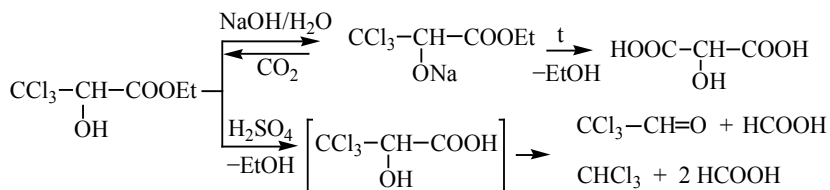


Если в реакцию вступают *D*- и *L*-*трео*-изомеры, то реакционноспособной будет конформация (1) с последующим образованием виноградной кислоты (рацемической винной кислоты).

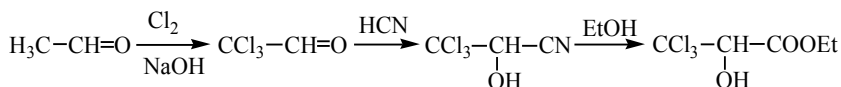


229. Диметилловый эфир винной кислоты и диацетилованная винная кислота образуют 3 стереоизомера (*мезо*-форма и два энантиомера), как винная кислота. Монометилловый эфир и моноацетилованное производное винной кислоты образуют 4 стереоизомера (*D*-, *L*-эритро и *D*-, *L*-трео).

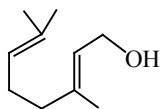
230. Указанные превращения отражены на схеме:



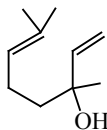
Синтез исходного соединения возможен по следующей схеме:



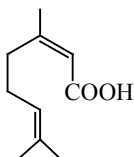
231. Гераниол:



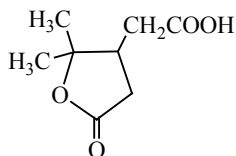
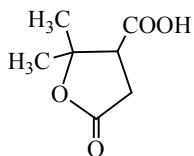
232. Линалоол:



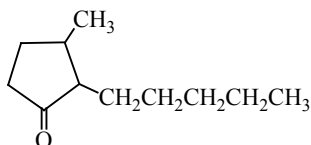
233. Гераниевая кислота:



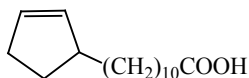
234. Теребовая и терпениловая кислоты соответственно:



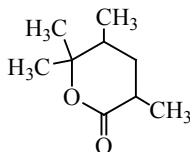
235. Тетрагидрожасмон:



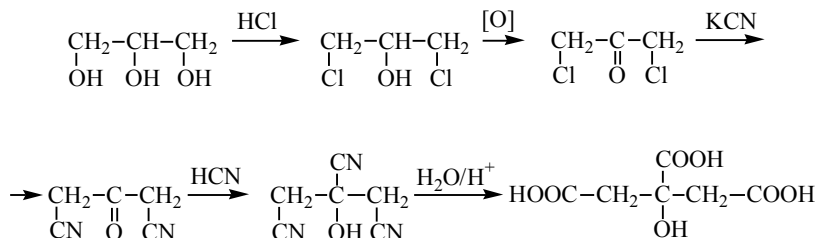
236. Гиднокарповая кислота:



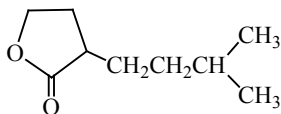
237. Соединение Л ($C_9H_{16}O_2$) – $\alpha,\gamma,\delta,\delta$ -тетраметиллактон:



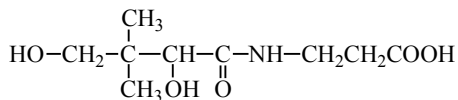
238. Указанные превращения отражены на схеме:



239. Соединение **II** ($C_9H_{16}O_2$) – α -изоамилбутиролактон:

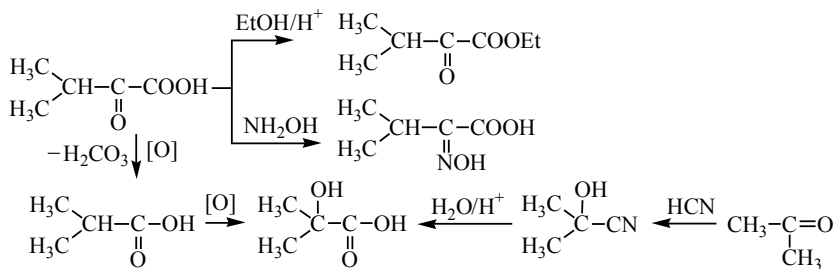


240. Пантотеновая кислота:

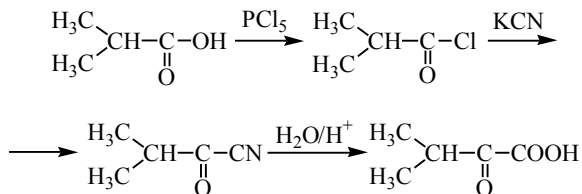


3.13. Альдо- и кетокислоты

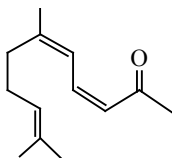
241.



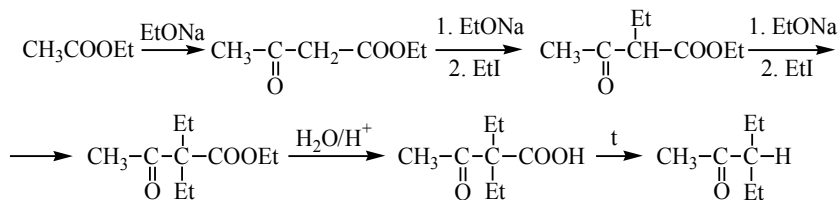
Синтез исходной кислоты возможен по следующей схеме:



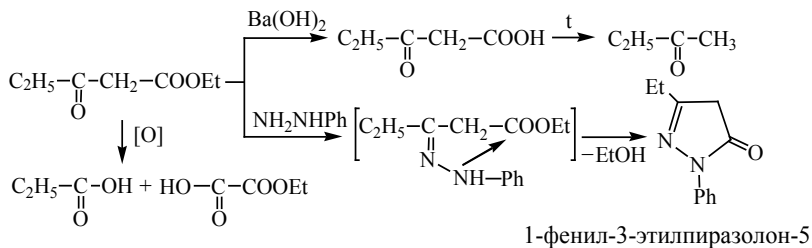
242. Псевдоионон:



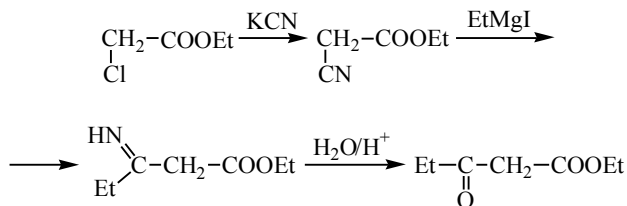
243. Указанные превращения отражены на схеме:



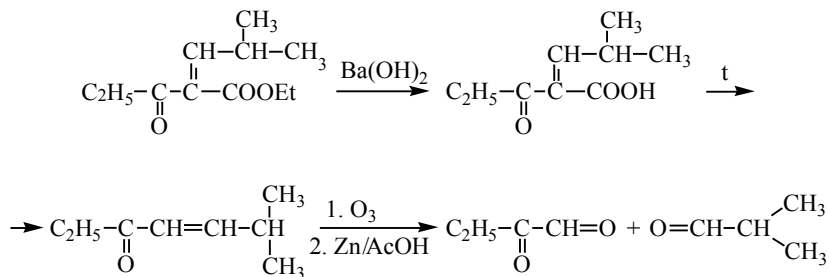
244.



Синтез исходного соединения возможен по следующей схеме:

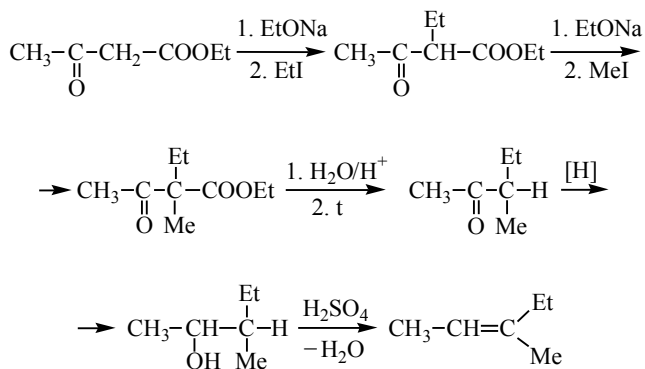


245.

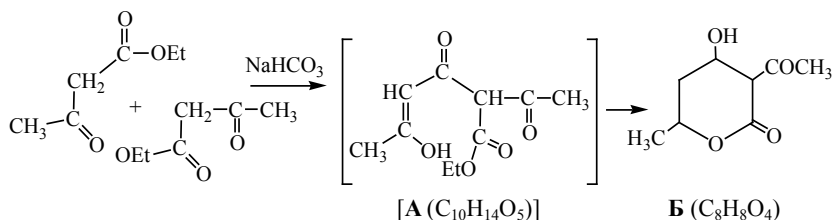


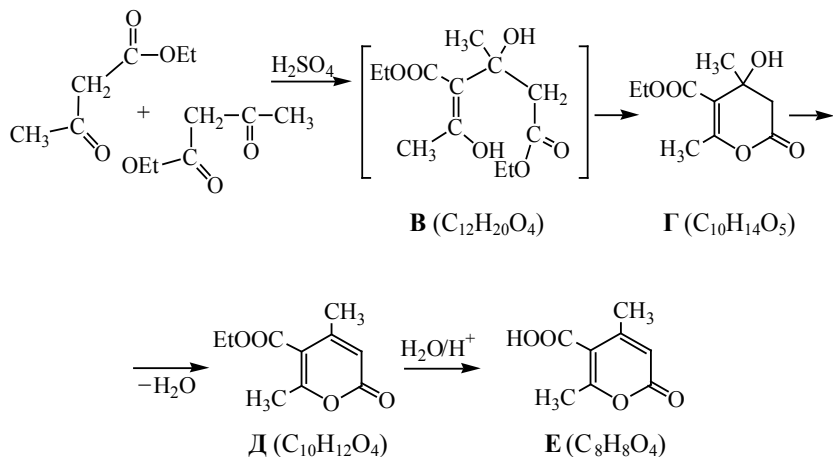
Синтез исходного соединения возможен по реакции конденсации этилового эфира 3-оксопентановой кислоты с изомаляльным альдегидом.

246. Указанные превращения отражены на схеме:

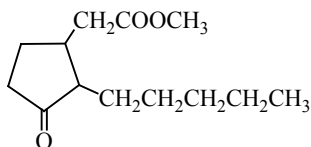


247. Указанные превращения отражены на схеме:

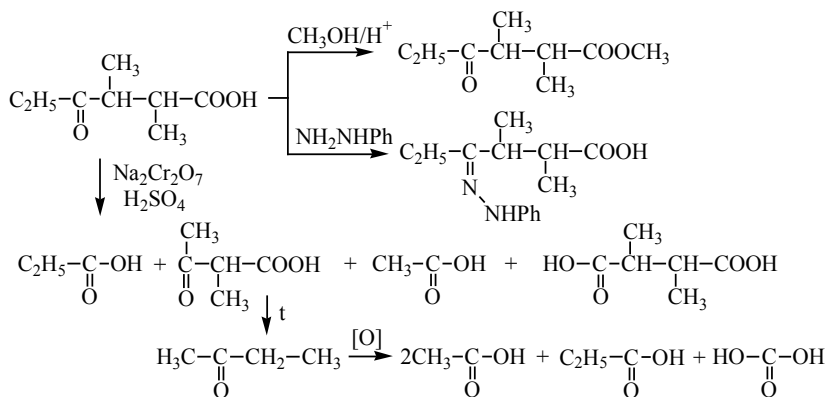


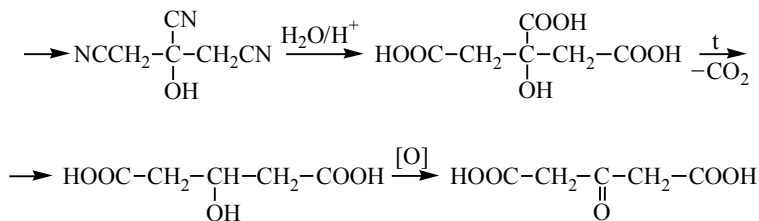


248. Гедион:



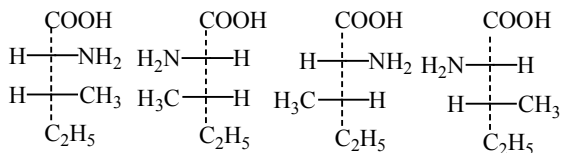
249. Указанные превращения отражены на схеме:



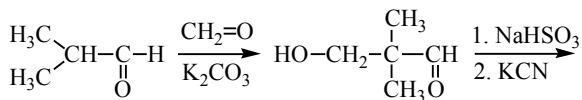


3.14. Аминокислоты

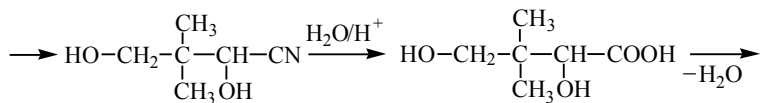
254. Формулы Фишера для изолейцина выглядят следующим образом:



255. Указанные превращения отражены на схемах:

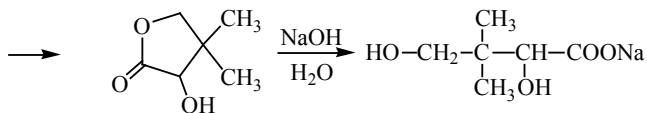


A (C₅H₁₀O₂)



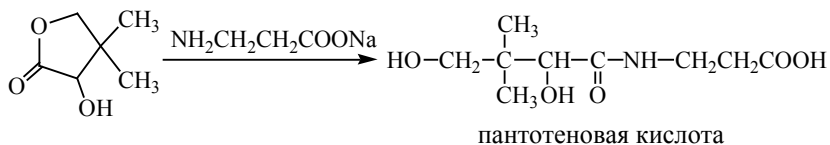
B (C₆H₁₁O₂N)

B (C₆H₁₂O₄)

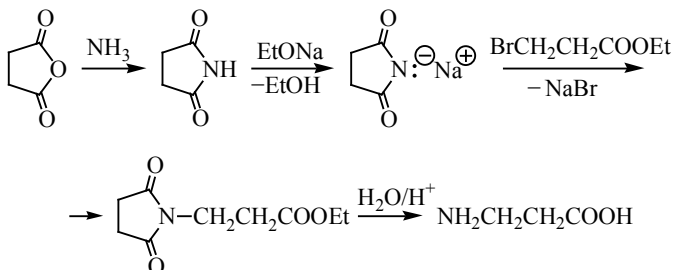


Г (C₆H₁₀O₃)

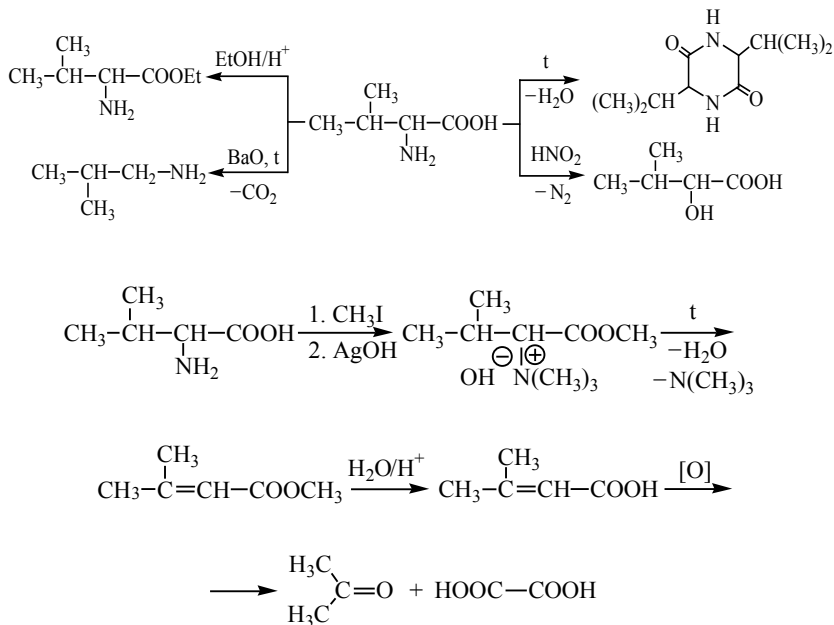
Д (C₆H₁₁O₄Na)



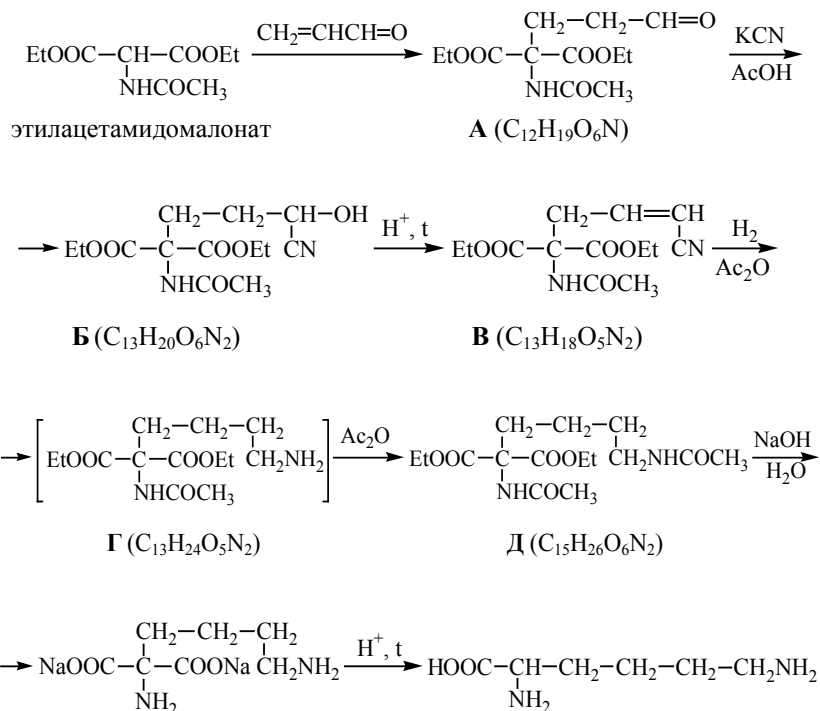
Синтез β-аминопропионовой кислоты из янтарного ангидрида:



256. Указанные превращения отражены на схемах:



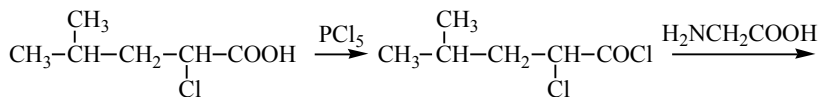
257. Указанные превращения отражены на схеме:

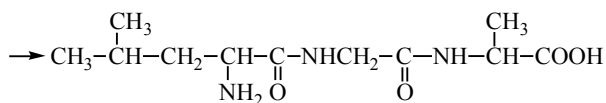
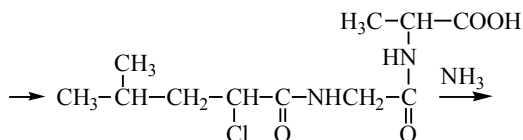
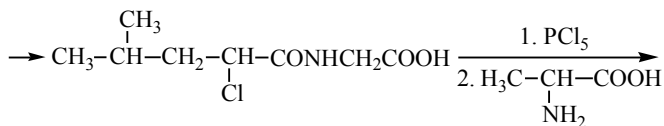


258. 2-Амино-4-метилпентановая кислота.

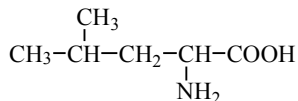
259. 2-Метил-3-аминобутановая кислота.

260. Если при гидролизе исходного соединения образуются гликокол (Г), лейцин (Л) и аланин (А), следовательно оно является трипептидом, у которого может быть 6 изомеров: АГЛ, АЛГ, ГАЛ, ГЛА, ЛАГ, ЛГА. Синтез трипептида, например лейцил-глицилаланина, возможен путем последовательных реакций:

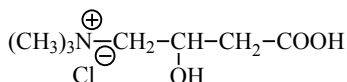




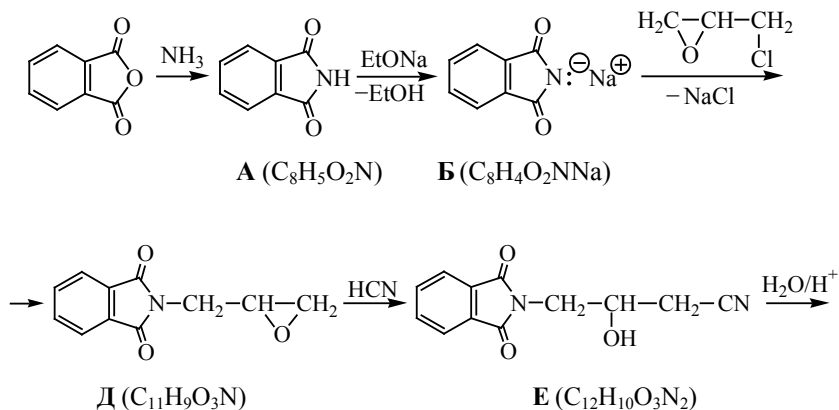
261. Соединение **К** – лейцин:

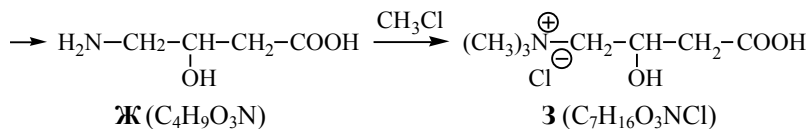


262. Витамин В₁₁ (соединение **К**) – карнитин:

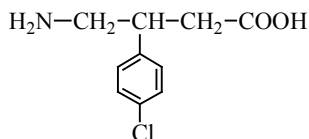


263. Указанные превращения отражены на схеме:



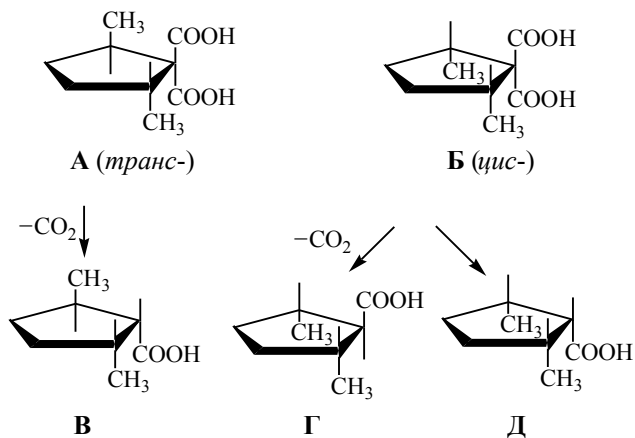


264. Лиорезал:



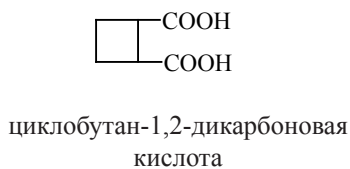
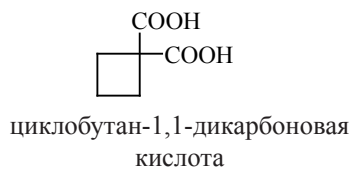
3.15. Циклические соединения

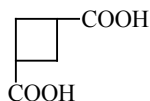
265.



266. Для циклобутандикарбоновой кислоты характерна структурная и пространственная изомерия.

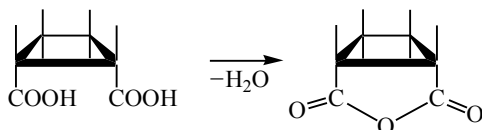
Структурные изомеры:



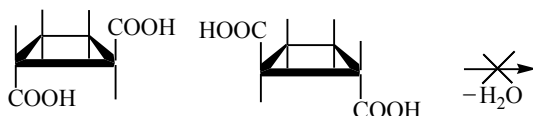


циклобутан-1,3-дикарбоновая кислота

Пространственные изомеры:

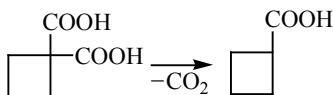


Цис-циклобутан-1,2-дикарбоновая кислота (мезо-форма)

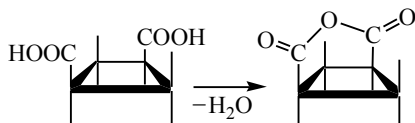


Транс-циклобутан-1,2-дикарбоновая кислота (энантиомеры)

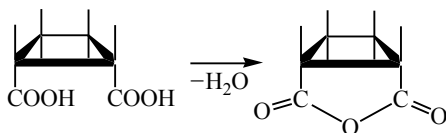
267.



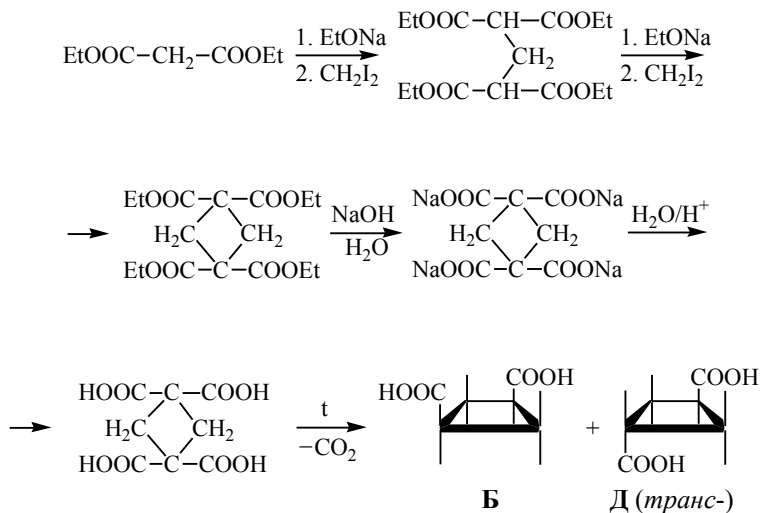
А (циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота)



Б (цис-циклобутан-1,3-дикарбоновая кислота)

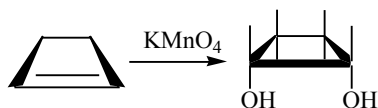


В (цис-циклобутан-1,2-дикарбоновая кислота)

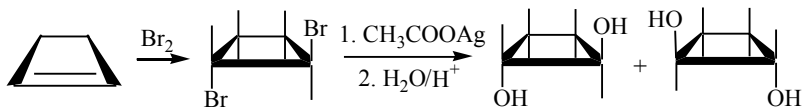


Соединение Г – это рацемическая *транс*-циклобутан-1,2-дикарбоновая кислота.

268.

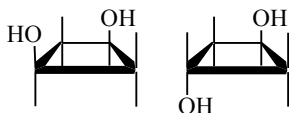


Цис-циклобутандиол-1,2 (*мезо*-форма, оптически неактивная)

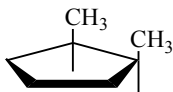


Транс-циклобутандиол-1,2
(оптически активные
трео-энантиомеры)

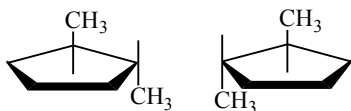
Циклобутандиол-1,3 в виде *цис*- и *транс*-изомера является оптически неактивным из-за наличия в каждом случае плоскости симметрии второго порядка:



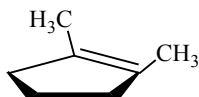
269.



Цис-1,2-диметилциклопентан
(*мезо*-форма, оптически неактивна, не расщепляется)

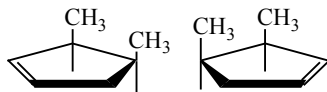


Транс-1,2-диметилциклопентан (*трео*-энантиомеры, расщепляются)

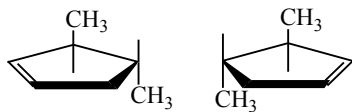


Цис-1,2-диметилциклопентен-1
(оптически неактивен, не расщепляется)

Транс-1,2-диметилциклопентен-1 не существует, поскольку при таком расположении атомов невозможно замкнуть цикл.

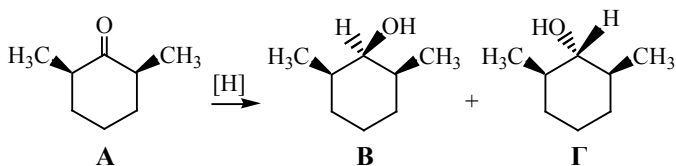


Цис-1,2-диметилциклопентен-4
(*эритро*-энантиомеры, расщепляются)

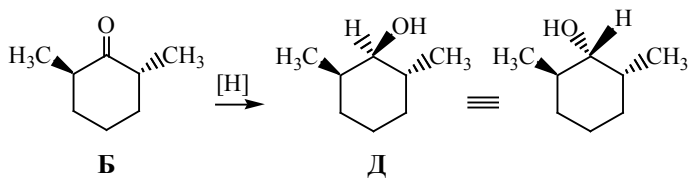


Транс-1,2-диметилциклопентен-4
(*трео*-энантиомеры, расщепляются)

270.



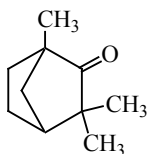
Цис-2,6-диметилциклогексанон
(оптически неактивный, не расщепляется)



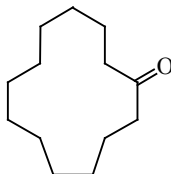
Транс-2,6-диметилциклогексанон
(энантиомеры, расщепляются)

271. В случае циклических углеводородов состава C_6H_{12} существует всего 17 структурных и пространственных изомеров.

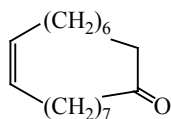
272. Фенхон:



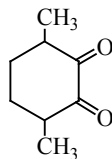
273. Вещество **И** ($C_{13}H_{24}O$) – циклотридеканон:



274. Цибетон:



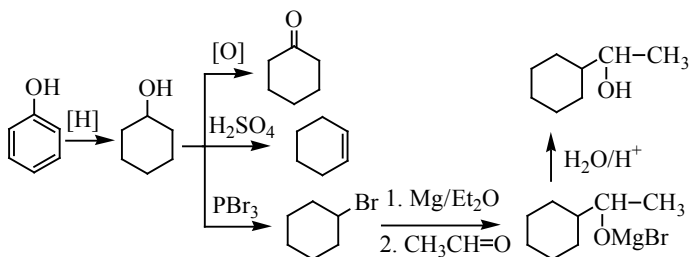
275. Соединение **3** ($C_8H_{12}O_2$) – 3,6-диметилциклогексадион-1,2:



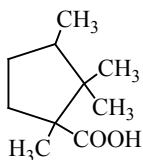
276. Ментон ($C_{10}H_{18}O$):



277. Указанные превращения отражены на схеме:



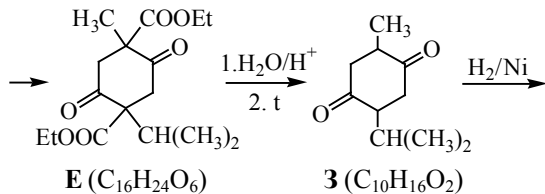
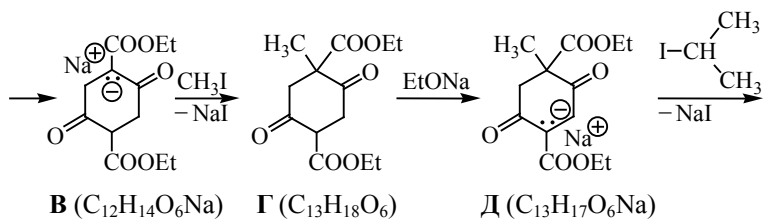
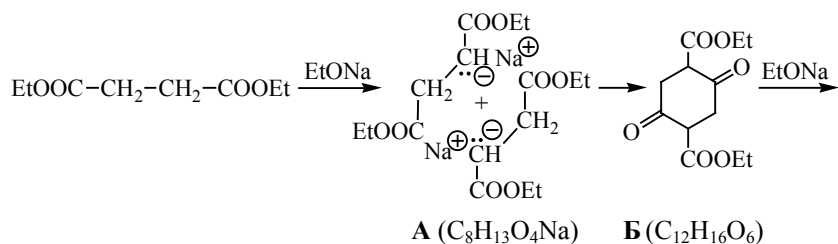
278. Камфорная кислота:

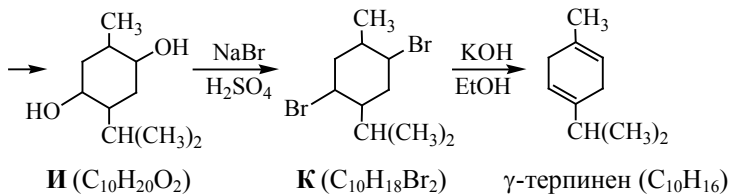


279. Соединение **Е** ($C_8H_{12}O_4$) – циклогексан-1,4-дикарбоновая кислота.

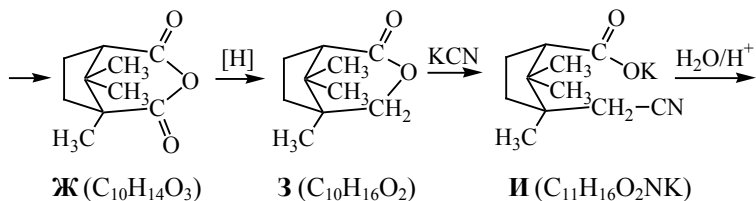
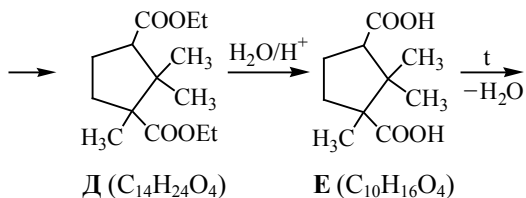
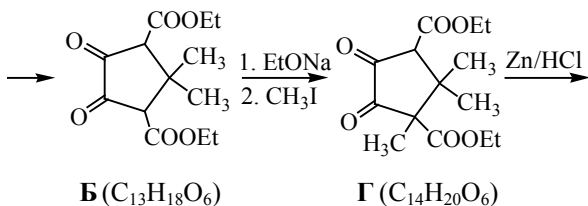
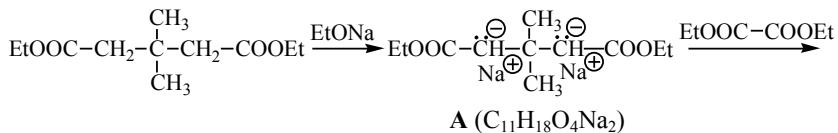
280. Углеводород **Ж** ($C_{10}H_{20}$) – 1,4-диэтилциклогексан.

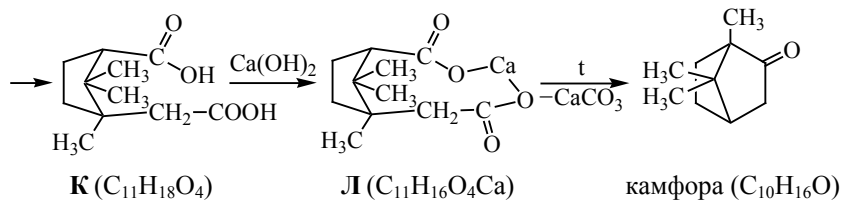
281. Указанные превращения отражены на схеме:



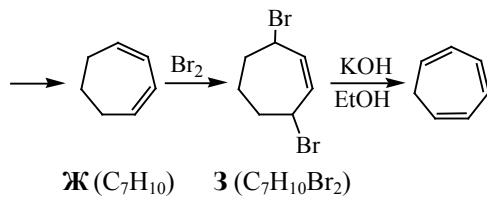
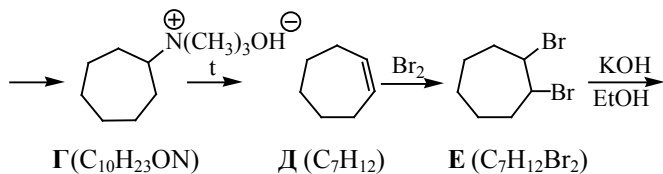
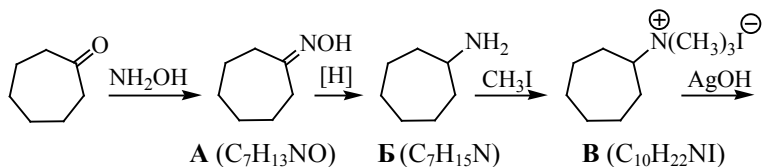


282. Указанные превращения отражены на схеме:

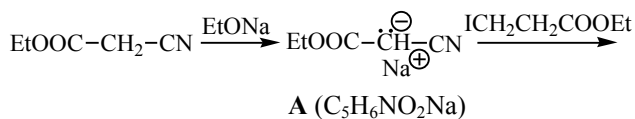


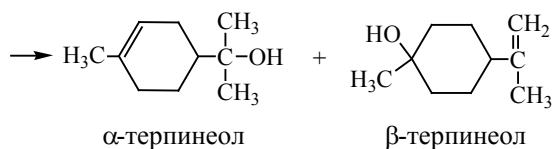
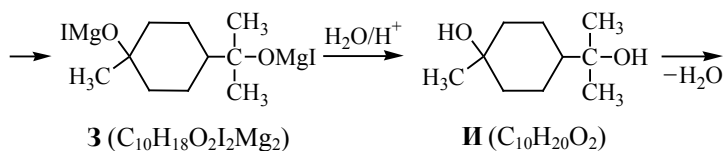
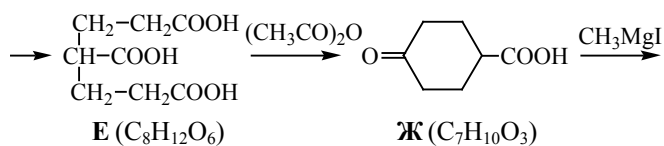
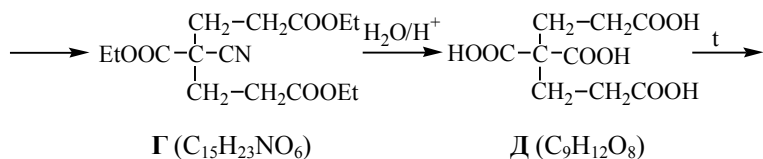
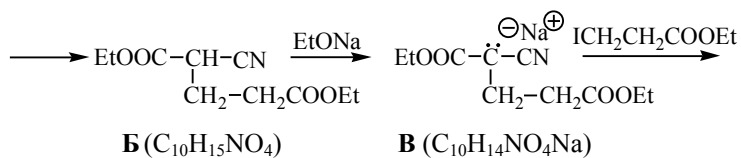


283. Указанные превращения отражены на схеме:

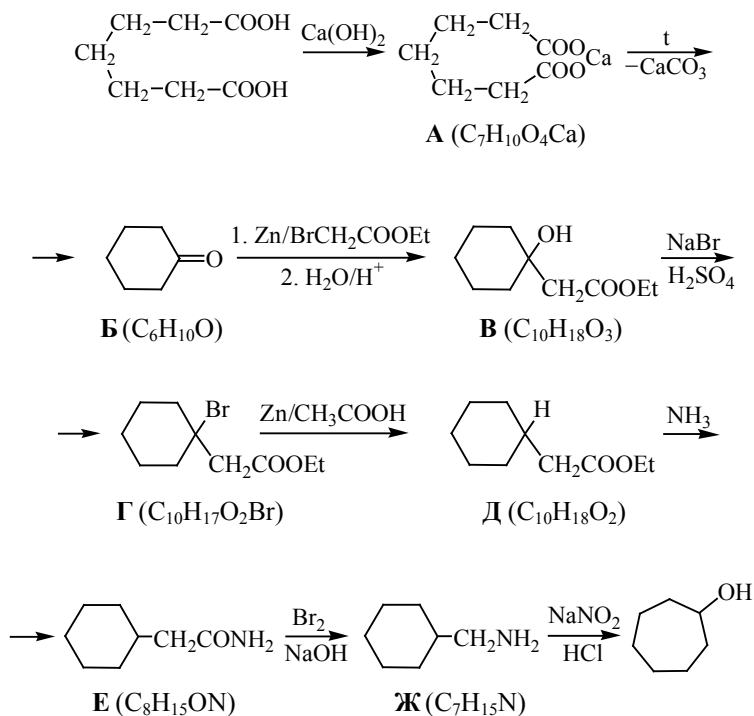


284. Указанные превращения отражены на схеме:

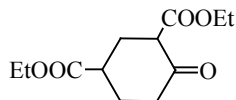




285. Указанные превращения отражены на схеме:

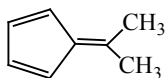


286. Соединение **II** (C₁₂H₁₈O₅):



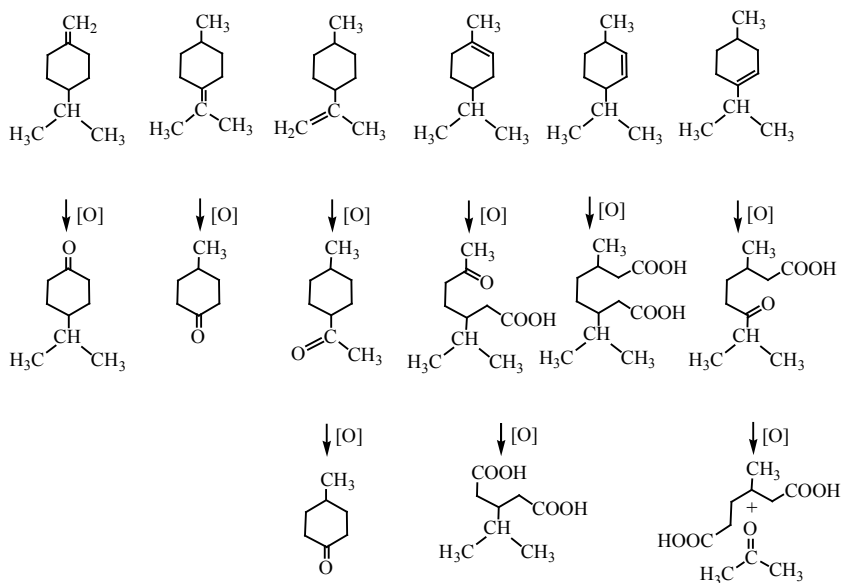
287. Соединение **Л** – циклопентан.

288. Соединение **Р** – диметилфульвен:

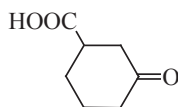


289. Соединение **О** – 2,5-диметилциклопентанон.

290. Из всех возможных изомерных производных циклогексана условиям задачи удовлетворяет только ментен-3:



291. Соединение **З**:



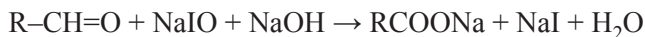
292. Соединение состава C_6H_{12} – 1,2,3-триметилциклопропан.

293. Соединение состава C_5H_{10} – цикlopentан.

294. Соединение состава $C_6H_{12}O_6$ – гексаоксициклогексан.

3.16. Углеводы

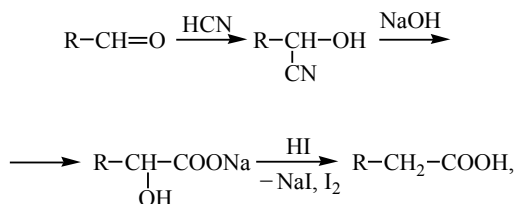
295. Из данных по сжиганию вещества **X** можно вывести простейшую его формулу: CH_2O . Реакция с фенилгидразином указывает на наличие карбонильной группы. Поскольку вещество **X** легко окисляется, оно содержит альдегидную группу, из данных окисления которой можно рассчитать молекулярную массу вещества:



$$\nu(\text{NaIO}) = \nu(\text{R}-\text{CH}=\text{O}) = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 0,021 \text{ л} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(\text{R}-\text{CH}=\text{O}) = m/\nu = 0,186 \text{ г} / 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 180 \text{ г/моль}.$$

Реакции последовательного присоединения HCN , гидролиза и восстановления, протекающие по схеме



приводят к образованию гептановой кислоты, следовательно в веществе **X** шесть атомов углерода. При воздействии уксусного ангидрида протекает реакция ацилирования, что указывает на наличие в веществе **X** гидроксильных групп.

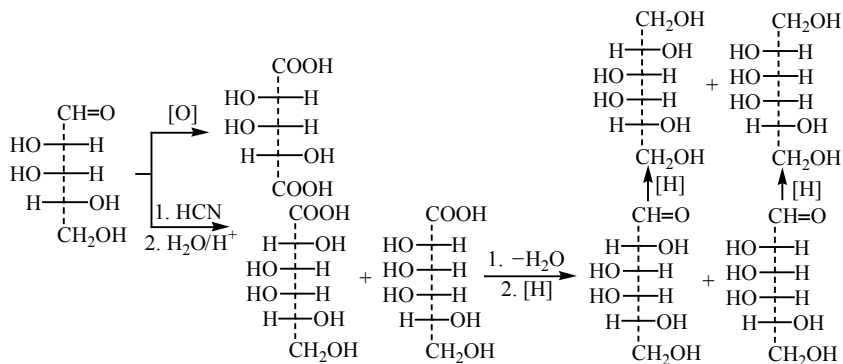
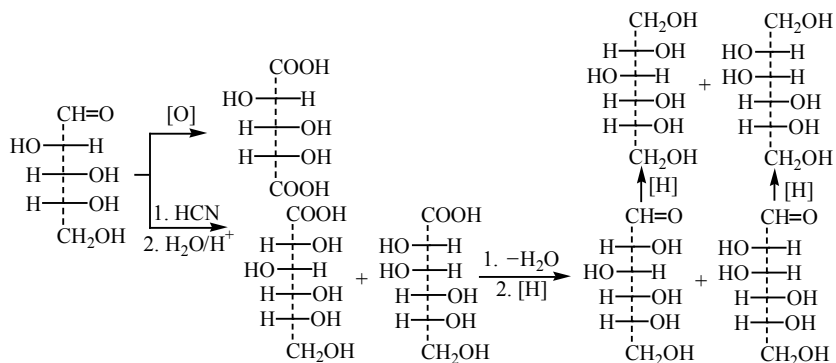
Молярная масса эфира составляет 210 г/моль, следовательно при ацилировании в молекулу ввелись пять остатков уксусной кислоты. Отсюда брутто-формула вещества **X**: $\text{HOCH}_2(\text{CHON})_4\text{CH}=\text{O}$.

Наиболее распространена в природе *D*-глюкоза.

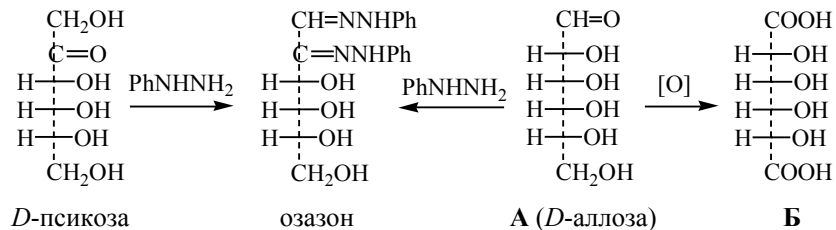
Более точно описывают строение глюкозы формулы Хеурса.



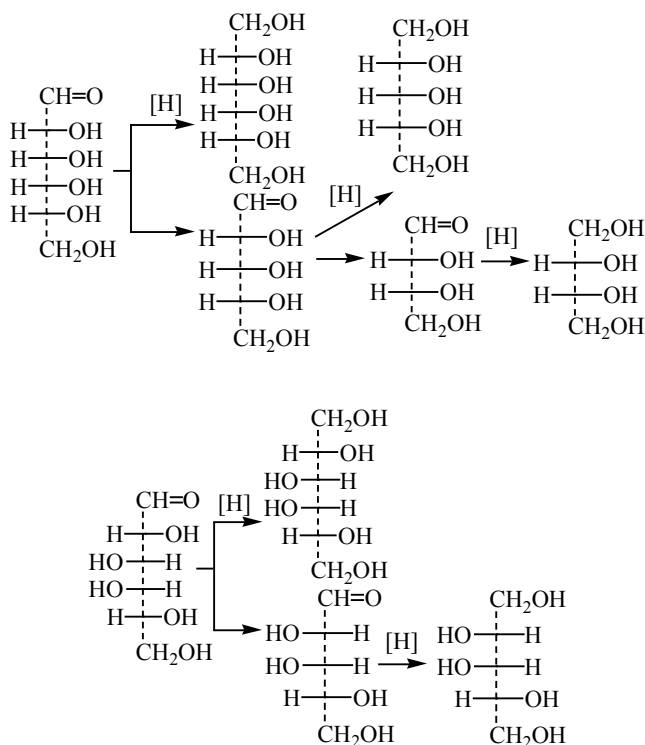
298. В результате окисления *D*-арабиноза и *D*-ликтоза образуют оптически активную двухосновную кислоту. Но только последняя не образует пары оптически активных гликаровых кислот.



299. Указанные превращения отражены на схеме:

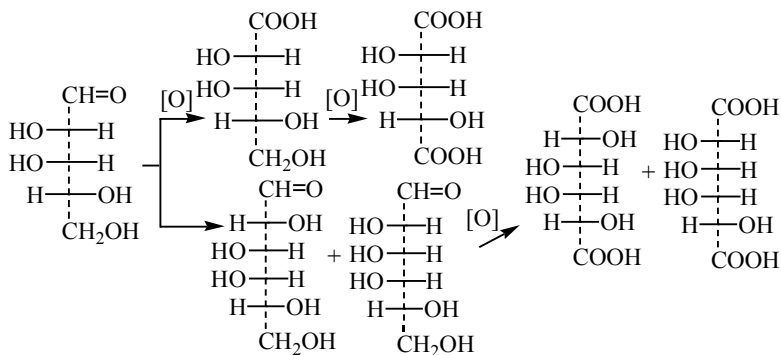
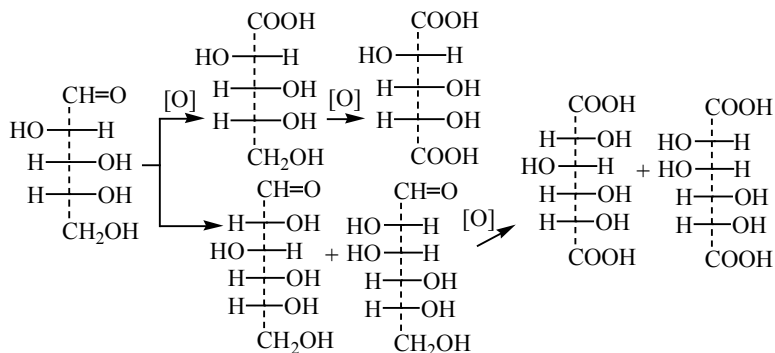


300. Условия задачи удовлетворяют *D*- или *L*-аллоза. Переход от гексозы к пентозе осуществляют по Волю – Земплону.

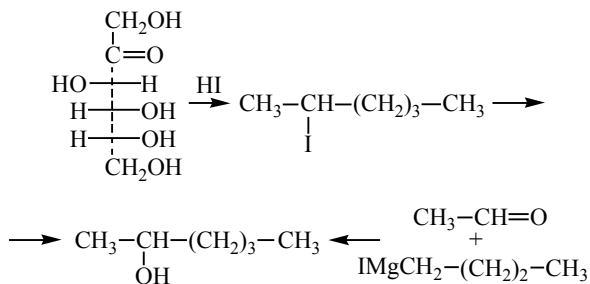


D- или *L*-галактоза при восстановлении также образуют оптически неактивный гексит, но полученная из них пентоза восстанавливается уже в оптически активный пентит.

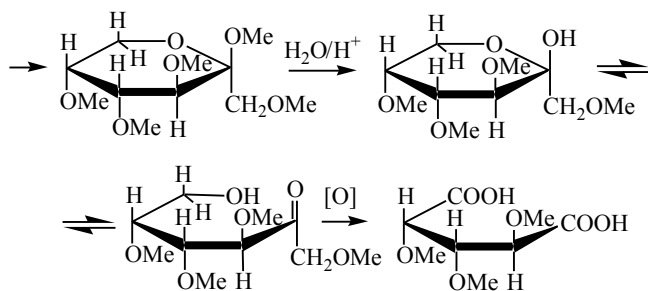
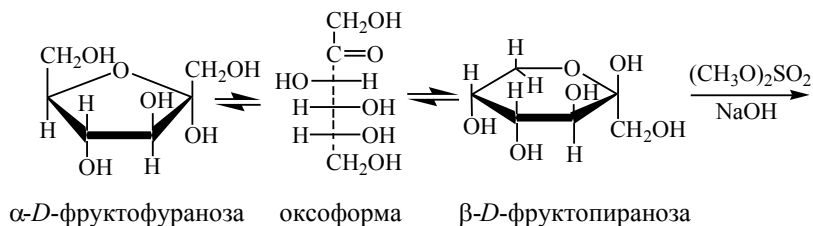
301. При окислении пентозы образуется оптически активная триоксиглутаровая кислота в случае *D*- или *L*-арабинозы либо *D*- или *L*-лихисозы. Последняя при переводе в гексозу методом Килиани – Фишера образует две гексозы, которые не формируют при окислении оптически активных сахарных кислот.



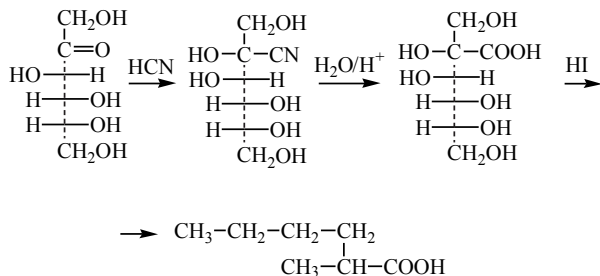
302. Нормальное строение углеродного скелета *D*-фруктозы доказывается восстановлением:



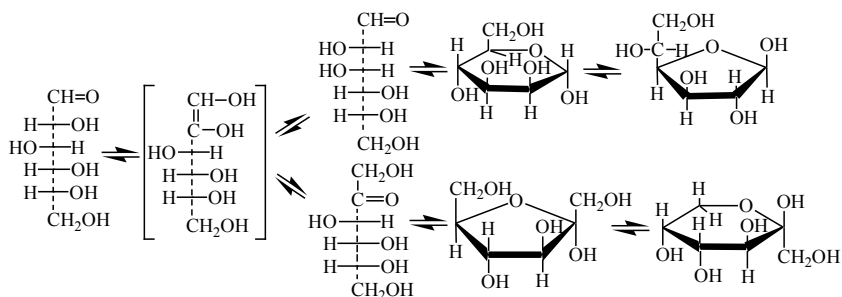
Положение кислородного мостика (2,6) доказывается образованием аработриметосиглutarовой кислоты:



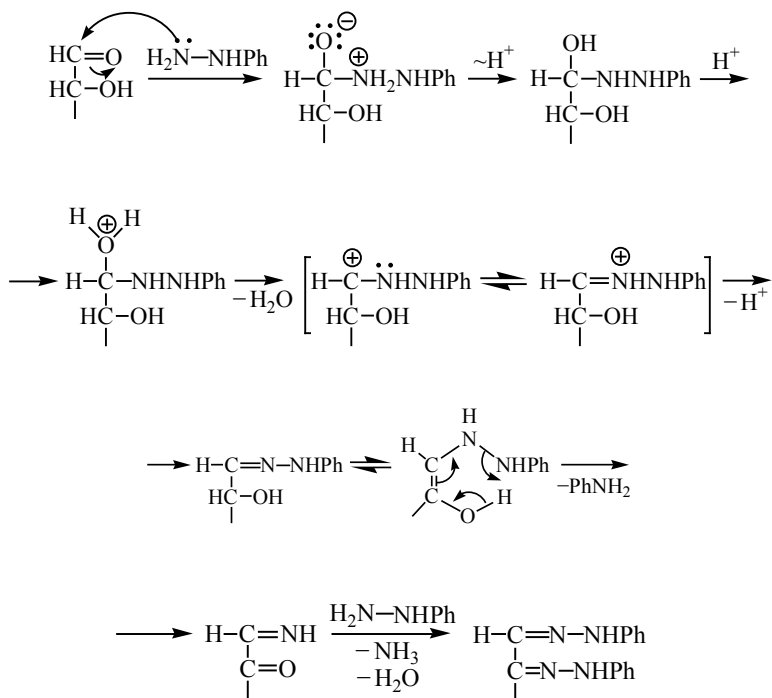
Нахождение карбонильной группы при втором углеродном атоме доказывается образованием метилбутилуксусной кислоты:



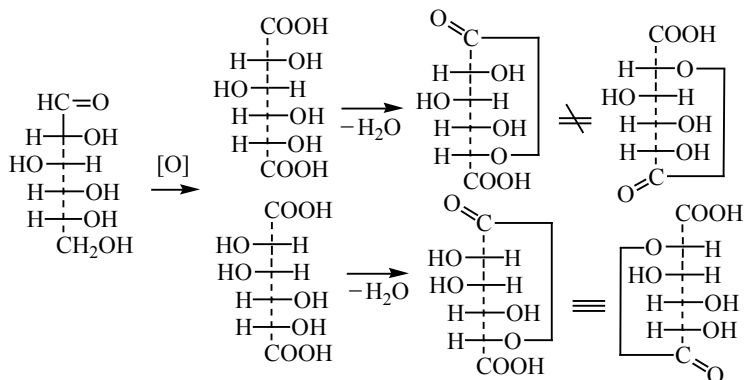
303. Эпимеризация глюкозы протекает в щелочной среде через образование енола:



Образование диозазона из глюкозы протекает следующим образом:

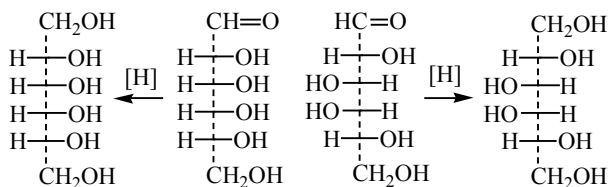


Определение конфигурации при втором атоме углерода позволяет установить строение лактонов.

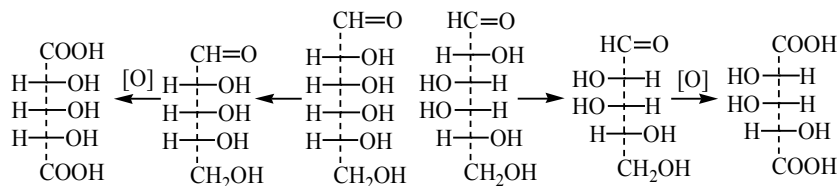


Таким образом, гексоза – *D*-манноза, пентоза **A** – либо *D*-ксилоза, либо *D*-рибоза.

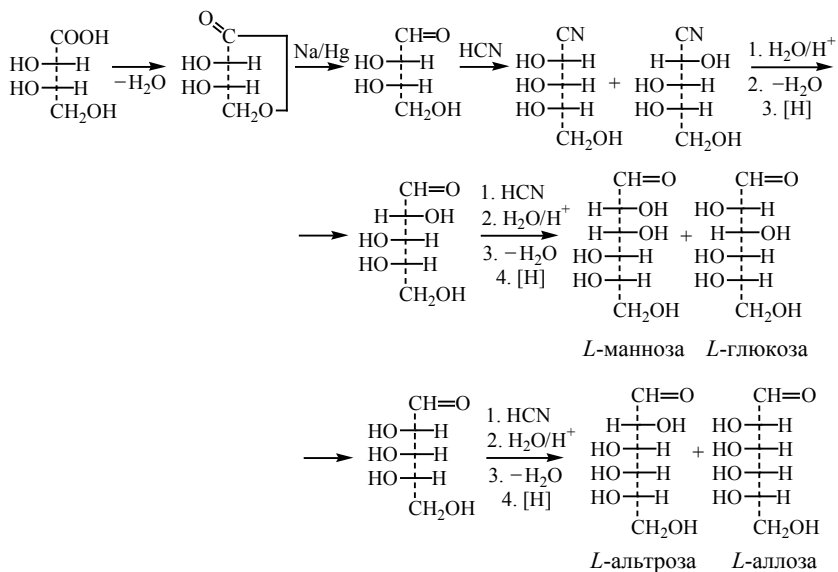
306. Оптически неактивный гексит получается только из двух гексоз:



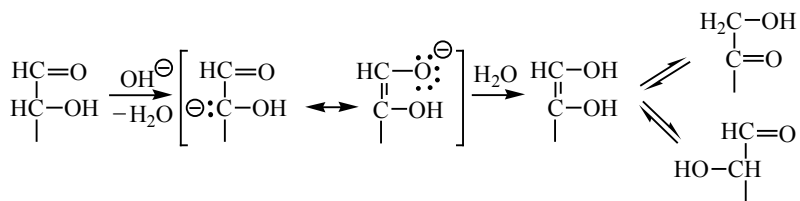
Но только *D*-галактоза при расщеплении по Волю – Земплону дает пентозу, окисление которой позволяет получить оптически активную дикарбоновую кислоту.



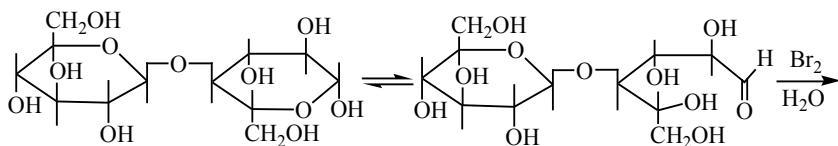
307. Из *L*-эритроновой кислоты получаются 4 изомерные гексозы.

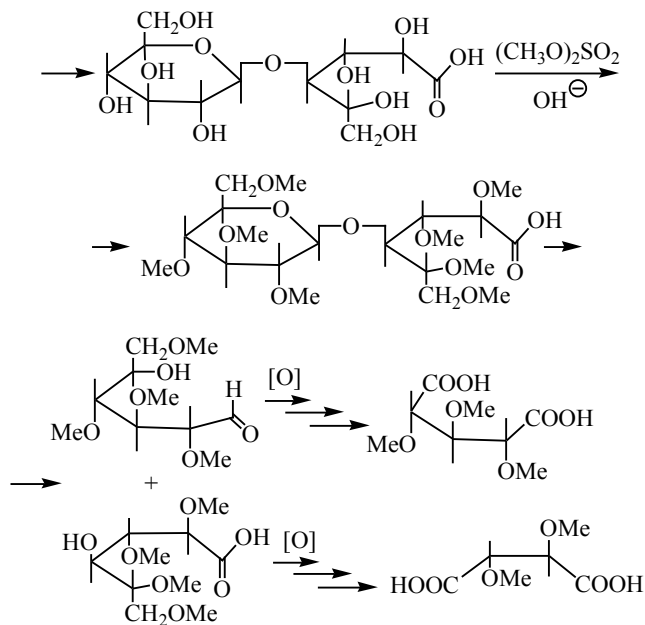


308. *D*-гулоза находится в равновесии с *D*-идозой и *D*-сорбозой.

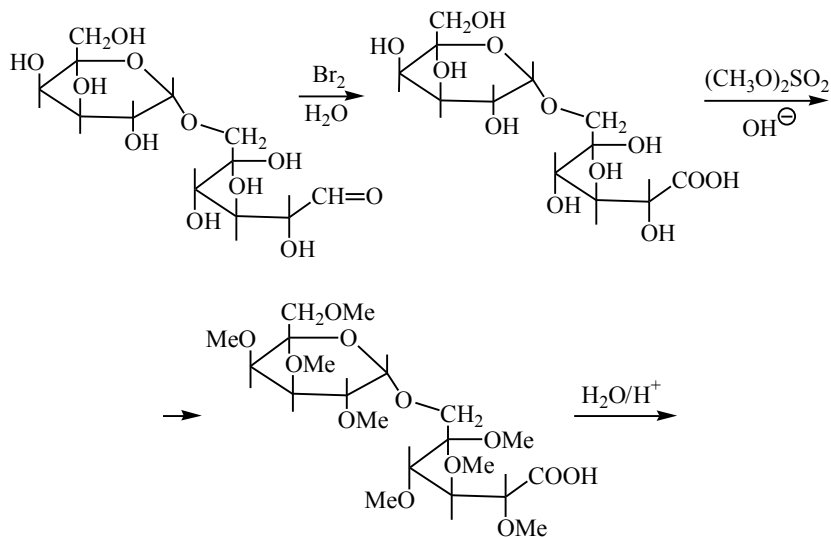


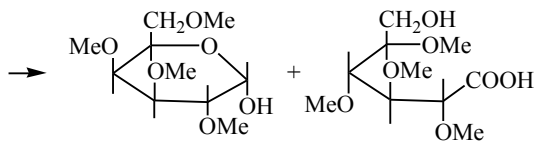
309. Указанные превращения отражены на схеме:





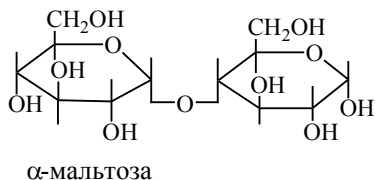
310. Указанные превращения отражены на схеме:



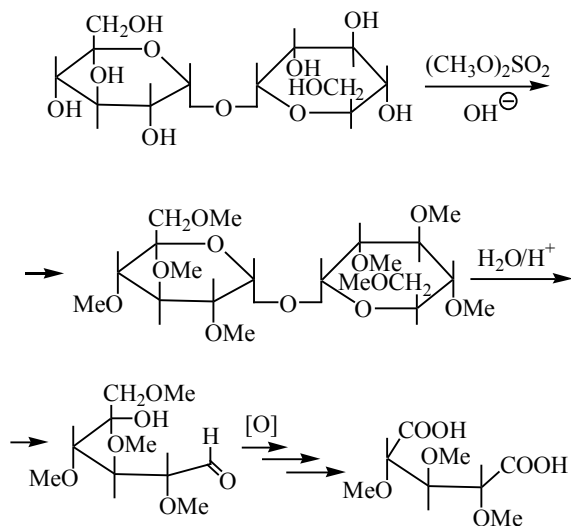


Образование тетра-О-метилглюконовой кислоты свидетельствует о последовательности галактопиранозид – глюкоза; образование 2,3,4,6-тетра-О-метилгалактопиранозы из соответствующего этилгликозида свидетельствует о присоединении по связи 1–6.

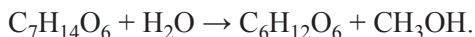
311. Ход решения задачи аналогичен приведенному в задании 309.



312. Указанные превращения отражены на схеме:

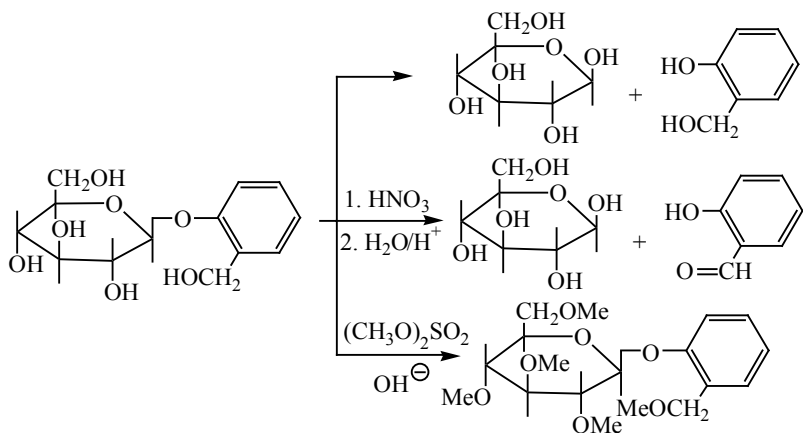


313. Простейшая формула продукта **В**, полученного из процентного содержания элементов, составляет CH_2O и может соответствовать типичной формуле гексоз: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Тогда соединения **А** и **Б** – метилгликозиды, которые расщепляются по следующей схеме:

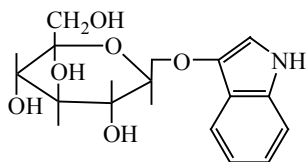


При восстановлении продукта **В** оптически неактивный гексит (исходной является альдогексоза, поскольку кетогексоза при окислении расщепляется на два продукта, а не на один) может образоваться либо из *D*-галактозы, либо из *D*-аллозы, поэтому решение задачи не однозначно.

314. Указанные превращения отражены на схеме:

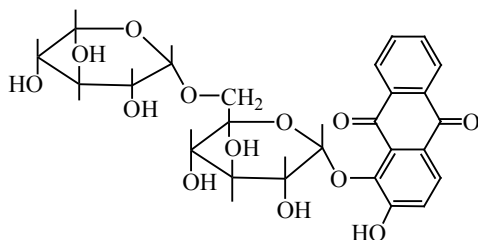


315. Индикан имеет следующее строение:



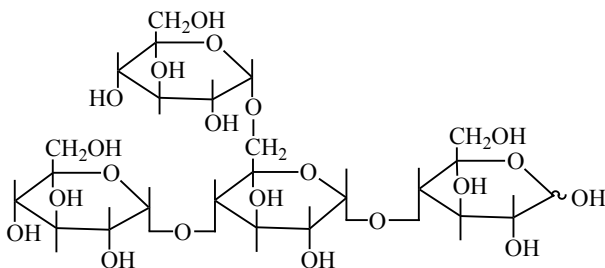
Индоксил при окислении образует индиго (синий кубовый краситель).

316. Руберитровая кислота имеет следующее строение:

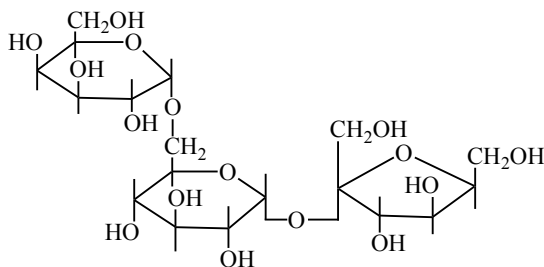


Строение праймверозы устанавливается так же, как строение целлибиозы (см. ответ к заданию 309).

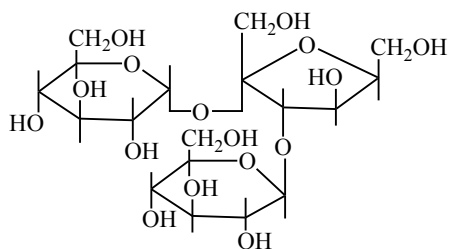
317. Мальтотетроза имеет следующее строение:



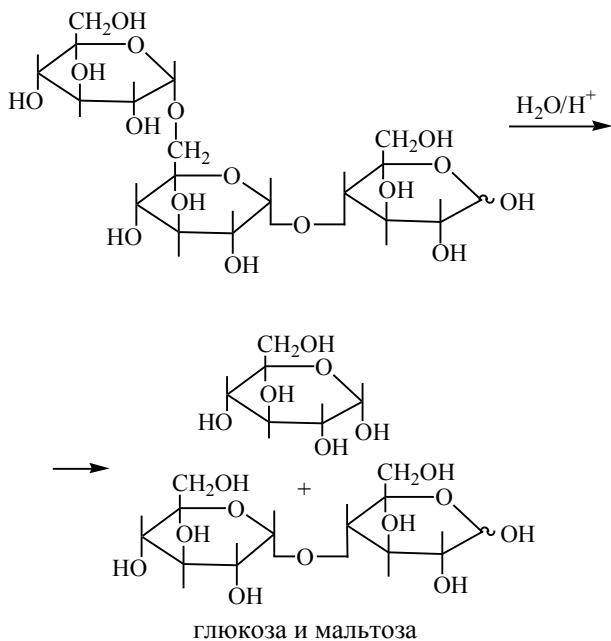
318. (+)-Раффиноза имеет следующее строение:



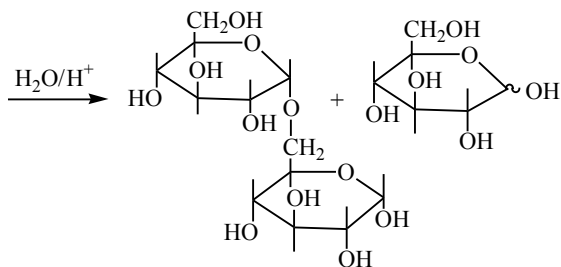
319. (+)-Мелицитоза имеет следующее строение:



320. Паноза имеет следующее строение:

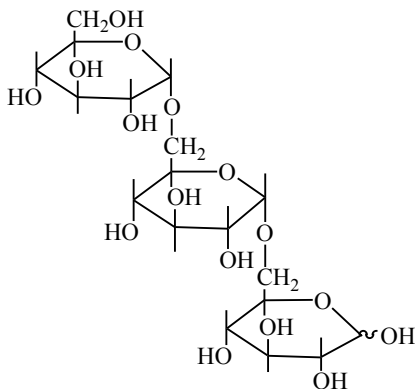


либо

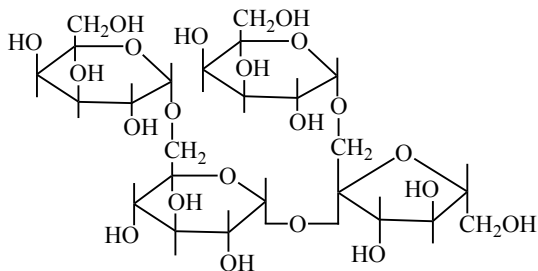


изомальтоза и глюкоза

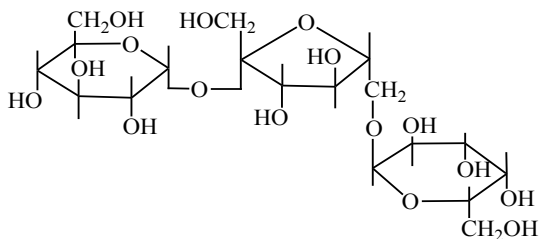
321. Маннотриоза имеет следующее строение:



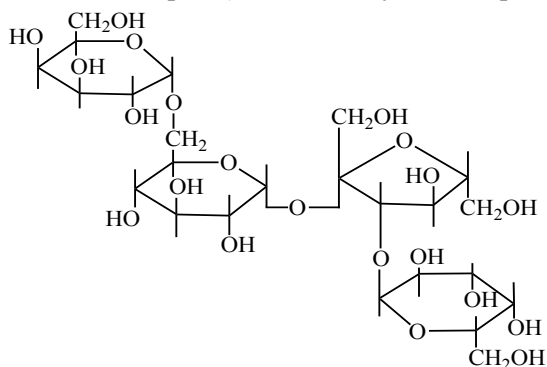
322. Лихноза – α -D-галактопиранозил-(1-6)- α -D-глюкопиранозил-(1-2)- β -D-фруктофуранозил-(1-1)- α -D-галактопиранозид (дигалактозид сахарозы) имеет следующее строение:



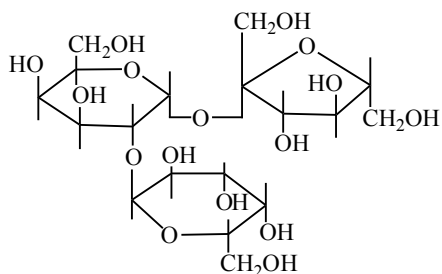
323. Плантеоза – α -D-галактопиранозил-(1-2)- β -D-фруктофуранозил-(6-1)- α -D-глюкопиранозид (моноголактозид сахарозы) имеет следующее строение:



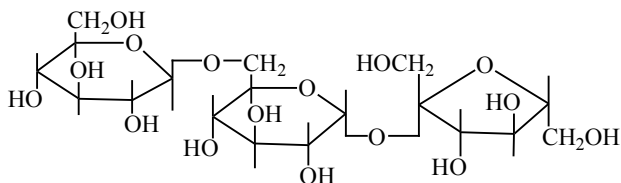
324. Изолихноза – α -D-галактопиранозил-(1-6)- α -D-глюкопиранозил-(1-2)- β -D-фруктофуранозил-(3-1)- α -D-галактопиранозид (дигалактозид сахарозы) имеет следующее строение:



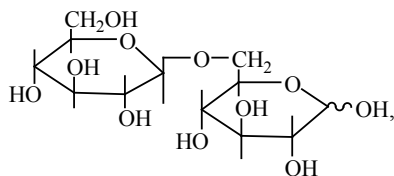
325. Умбеллифероза – α -D-галактопиранозил-(1-2)- α -D-галактопиранозил-(1-2)- β -D-фруктофуранозид (моноголактозид сахарозы) имеет следующее строение:



326. Генцианоза – β -D-глюкопиранозил-(1-6)- α -D-глюкопиранозил-(1-2)- β -D-фруктофуранозид имеет следующее строение:

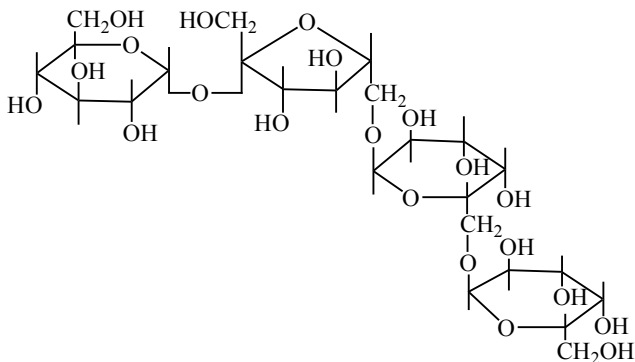


При частичном кислотном гидролизе выделяется генциобиоза строения

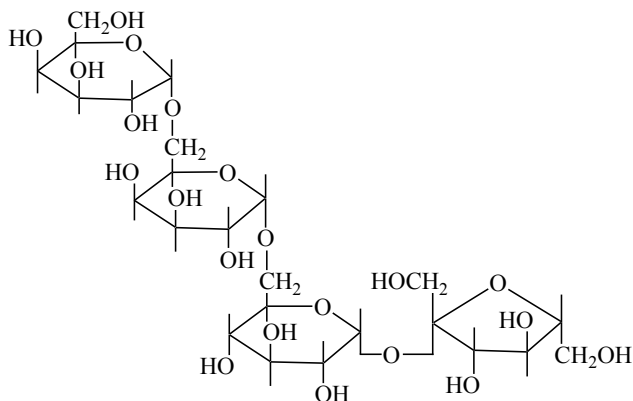


которая может взаимодействовать с избытком фенилгидразина.

327. Сезамоза – α -D-глюкопиранозил-(1-2)- β -D-фруктофуранозил-(6-1)- α -D-галактопиранозил-(6-1)- α -D-галактопиранозид имеет следующее строение:

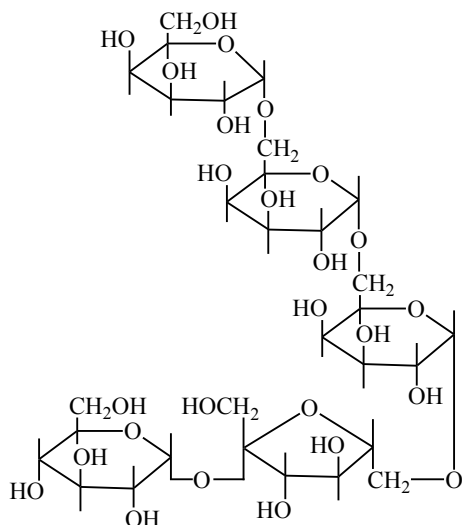


328. Стахиоза – α -D-галактопиранозил-(1-6)- α -D-галактопиранозил-(1-6)- α -D-глюкопиранозил-(1-2)- β -D-фруктофуранозид имеет следующее строение:

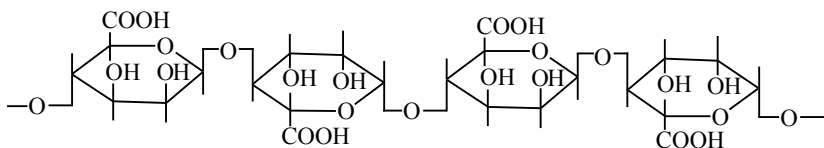


Строение маннотриозы изображено в ответе к заданию 321.

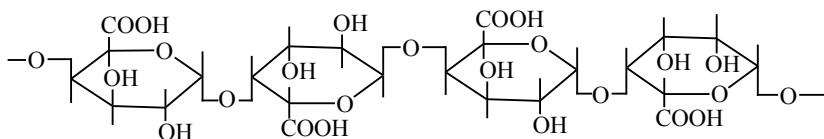
329. Вербаскоза – α -D-галактопиранозил-(1-6)- α -D-галактопиранозил-(1-6)- α -D-галактопиранозил-(1-6)- β -D-фруктофуранозил-(2-1)- α -D-глюкопиранозид имеет следующее строение:



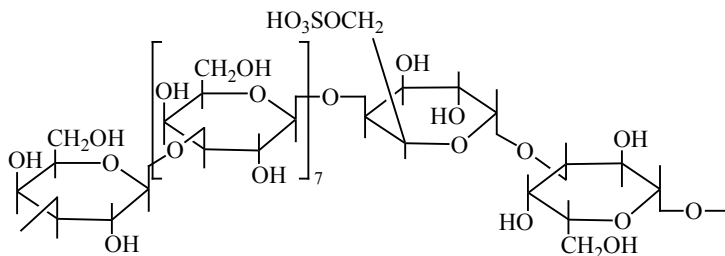
330. Альгиновая кислота имеет следующее строение:



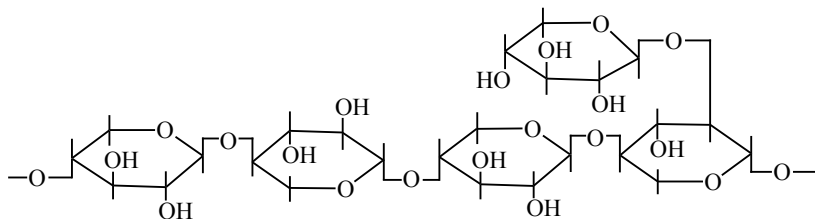
331. Пектиновая кислота имеет следующее строение:



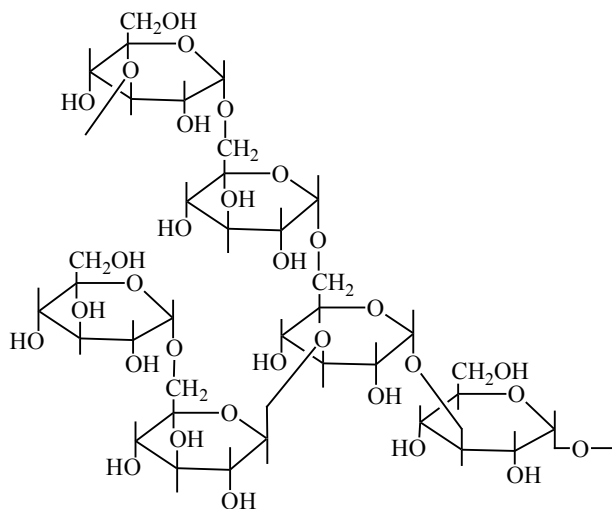
332. Согласно приведенным в задании данным вероятная структурная формула агара такова:



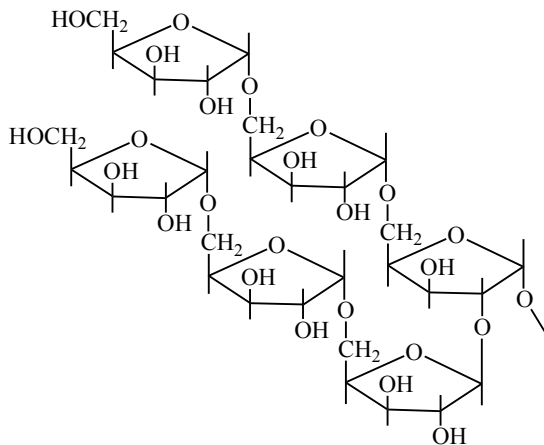
333. Согласно приведенным в задании данным вероятная структурная формула ксилана такова:



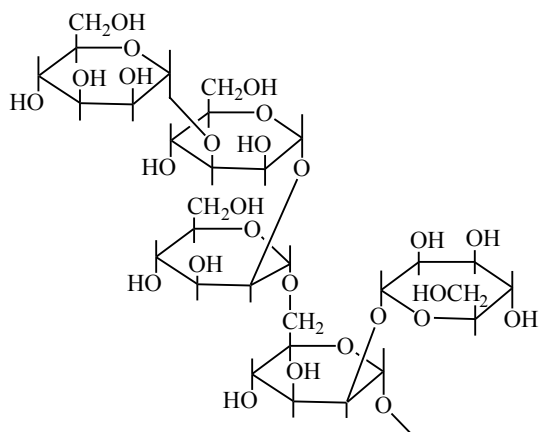
334. Согласно приведенным в задании данным вероятная структурная формула декстрана такова:



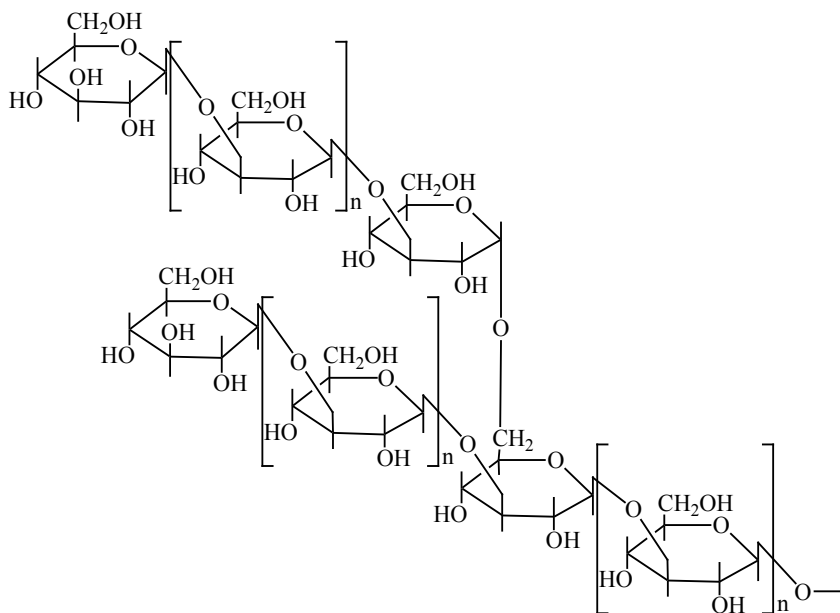
335. Согласно приведенным в задании данным вероятная структурная формула арабана такова:



336. Согласно приведенным в задании данным вероятная структурная формула маннана такова:

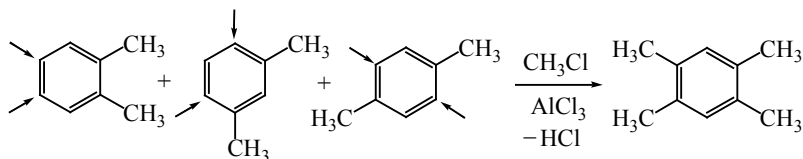


337. Согласно приведенным в задании данным вероятные структурные формулы ламинарина и ламинарибиозы таковы:

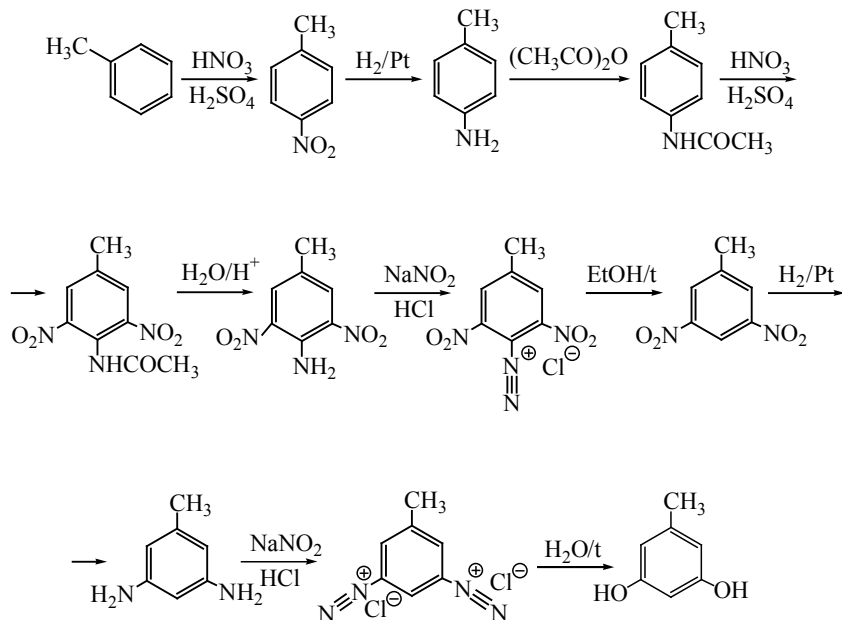


3.17. Ароматические углеводороды и их производные

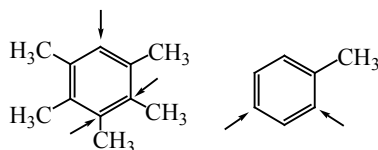
338. В результате обработки смеси ксилолов образуется дурол – 1,2,4,5-тетраметилбензол. Стрелками указана атака электрофила.



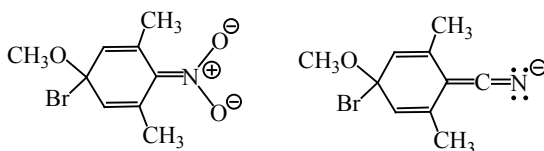
339. Синтезировать 1-метил-3,5-диоксибензол можно по следующей схеме:



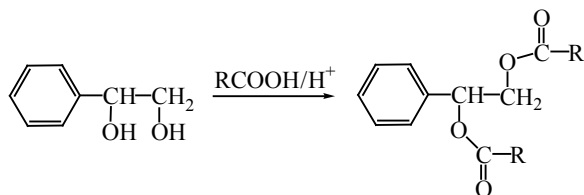
340. Пентаметилбензол более реакционноспособен, чем толуол. Стрелками указана атака протона с последующим образованием наиболее стабильного σ -комплекса.



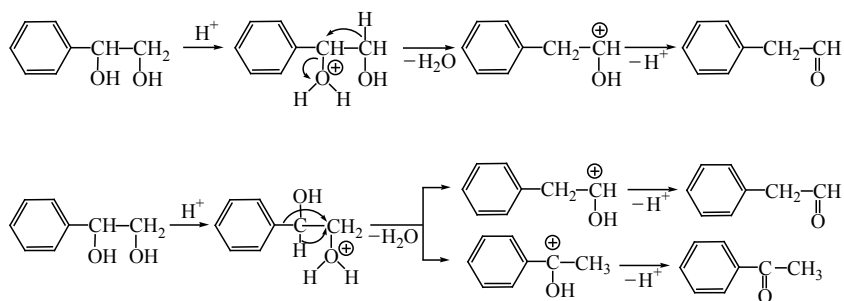
341. В результате этой реакции образуется 1,2,4,5-тетрахлорбензол.
342. Из существующих восьми изомерных алкилбензолов состава C_9H_{12} условиям задачи удовлетворяет только *para*-метилэтилбензол.
343. Вещество **А** – оксим бензальдегида, **Б** – бензамид, **Н** – анилин.
344. Ряд уменьшения реакционной способности в реакции со щелочью: 2,4-динитробромбензол > 2,3-динитробромбензол > бромбензол.
345. Ряд уменьшения реакционной способности в реакции с этилатом натрия: *para*-нитрофторбензол > *para*-нитрохлорбензол > *meta*-нитрохлорбензол > хлорбензол.
346. Указанные группы ускоряют реакцию нуклеофильного замещения. Введение метильных групп в *орто*-положения к активирующей группе в *para*-бромнитробензоле и *para*-бромцианбензоле будет понижать реакционную способность нитропроизводного, но не цианопроизводного, поскольку интермедиат в первом случае неустойчив из-за пространственных затруднений в отличие от линейной структуры интермедиата в случае цианопроизводного.



347. Реакция ацилирования протекает по следующей схеме:

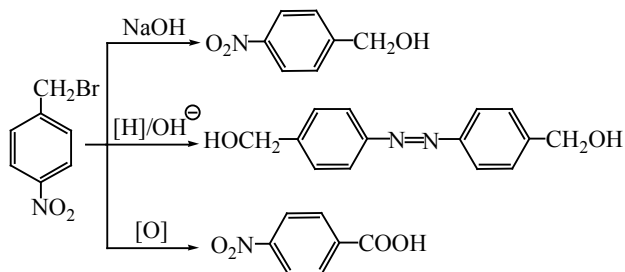


При действии разбавленной серной кислоты протекает пинаколиновая перегруппировка по следующим схемам:



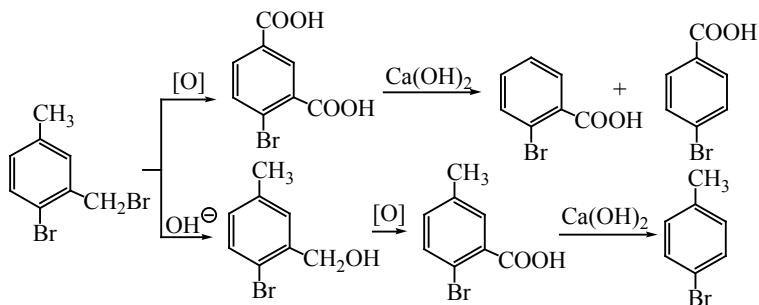
348. Искомое соединение – *пара*-(2-гидроксиэтил)-фенол.

349. Указанные превращения отражены на схеме:



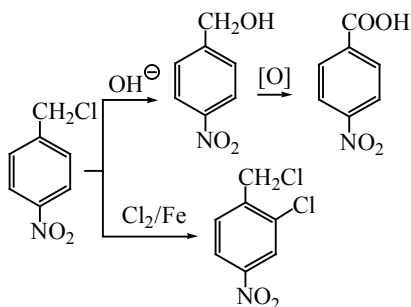
Синтезировать *пара*-бромметилнитробензол из толуола можно путем его последовательного нитрования и бромирования на свету либо, наоборот, бромирования на свету с последующим нитрованием.

350. Указанные превращения отражены на схеме:



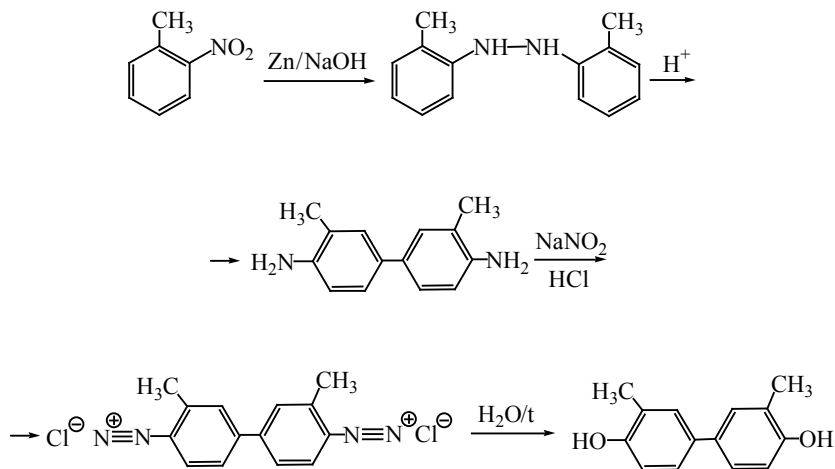
Синтезировать 2-(бромметил)-4-метилбромбензол из *мета*-ксилола можно путем последовательного бромирования в присутствии бромида алюминия с последующим бромированием на свету.

351. Указанные превращения отражены на схеме:



Синтезировать *para*-(хлорметил)-нитробензол из бензола можно путем его последовательного метилирования хлористым метилом в присутствии хлорида алюминия с последующим нитрованием и хлорированием на свету.

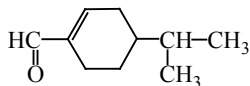
352. Получить 3,3'-диметил-4,4'-диоксифенил из *орто*-нитротолуола можно по схеме, ключевой стадией которой является бензидиновая перегруппировка.



353. Соединение **К** ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}$) – 2-метил-5-изопропилнафталин.
354. Эвдалин ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}$) – 1-метил-6-изопропилнафталин.
355. Соединение **Ж** (C_{10}H_8) – нафталин. Если соединение **Г** обработать фенилмагнийбромидом, а затем водой, то в качестве соединения **Ж** получится 1-фенилнафталин.
356. Искомый углеводород ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}$) – 2-метил-8-изопропилнафталин.
357. Продукт **И** ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}$) – 2-метил-5-этил-8-пропилнафталин.
358. Соединение **К** ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}$) – 2-метилфенантрен.
359. Продукт **Е** ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$) – 2-метоксинафталин.
360. Соединение **Д** ($\text{C}_{19}\text{H}_{14}$) – 9-метил-1,2-бензантрацен.
361. Соединение **Д** ($\text{C}_{16}\text{H}_{14}$) – 2,9-диметилантрацен.
362. Соединение **К** ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Br}$) – 2-бром-5-этилнафталин.
363. Соединение **А** – бромбензол.
364. Преимущественное направление реакций:
 а) в положение 4; б) в положение 1.

3.18. Ароматические альдегиды и кетоны

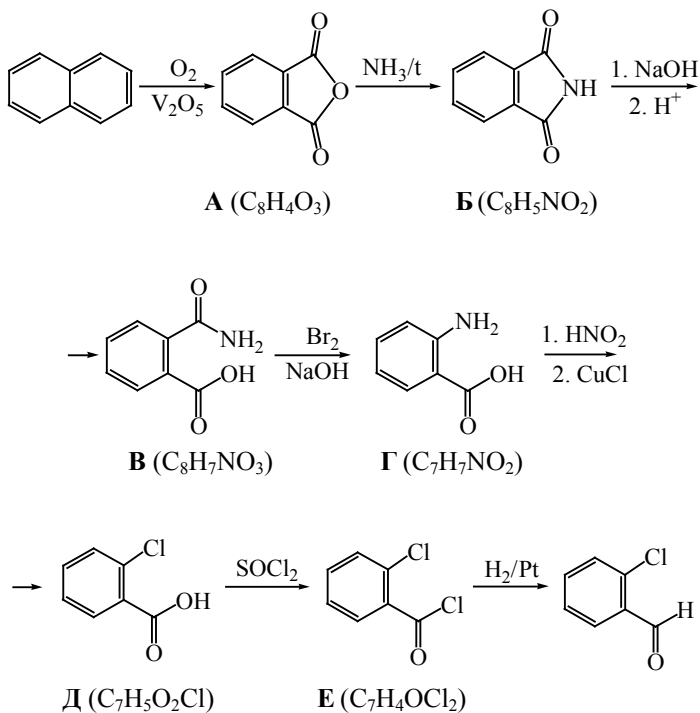
365. (-)-Фелландраль ($C_{10}H_{16}O$) имеет следующее строение:



366. Вещество состава $C_7H_{14}O_2$ – 7-гидроксигептанон-2.

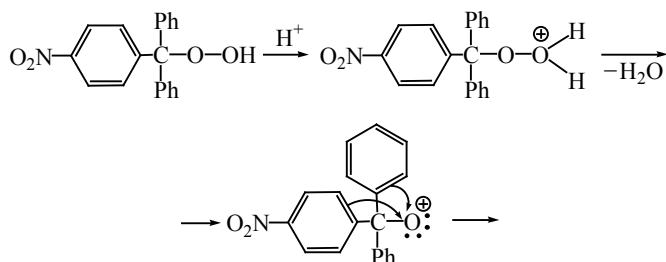
367. Соединение состава $C_{10}H_{10}O$ – β -фенилвинилметилкетон, который можно получить по реакции альдольно-кетоновой конденсации бензальдегида с ацетоном.

368. Указанные превращения отражены на схеме:

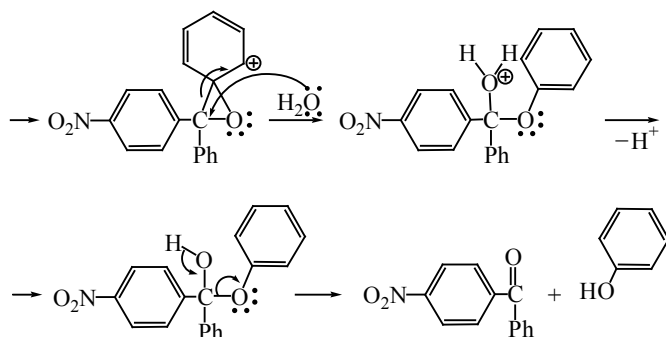


369. Для получения 1,5-диамино-4,8-диоксиантрахинона из антрахинона последний необходимо обработать HNO_3 , затем $\text{Sn}(\text{ONa})_2$ и H_2SO_4 .

370. Гидроперекись при обработке минеральной кислотой разрушается:

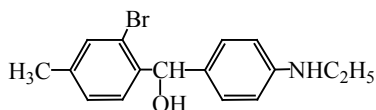


Дальнейшее расщепление возможно с участием фенильного или *para*-нитрофенильного кольца:

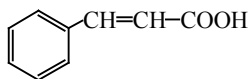


Участие последнего маловероятно, поскольку ароматическое ядро дезактивировано нитрогруппой, и образующийся σ -комплекс менее устойчив по сравнению с незамещенным фенильным кольцом.

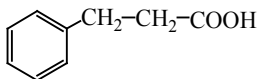
371. Соединение состава $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NOBr}$ имеет следующее строение:



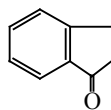
372. Структурные формулы веществ **А**, **Б**, **В**, Γ_1 и Γ_2 следующие:



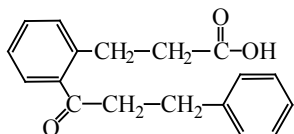
А



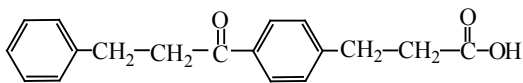
Б



В

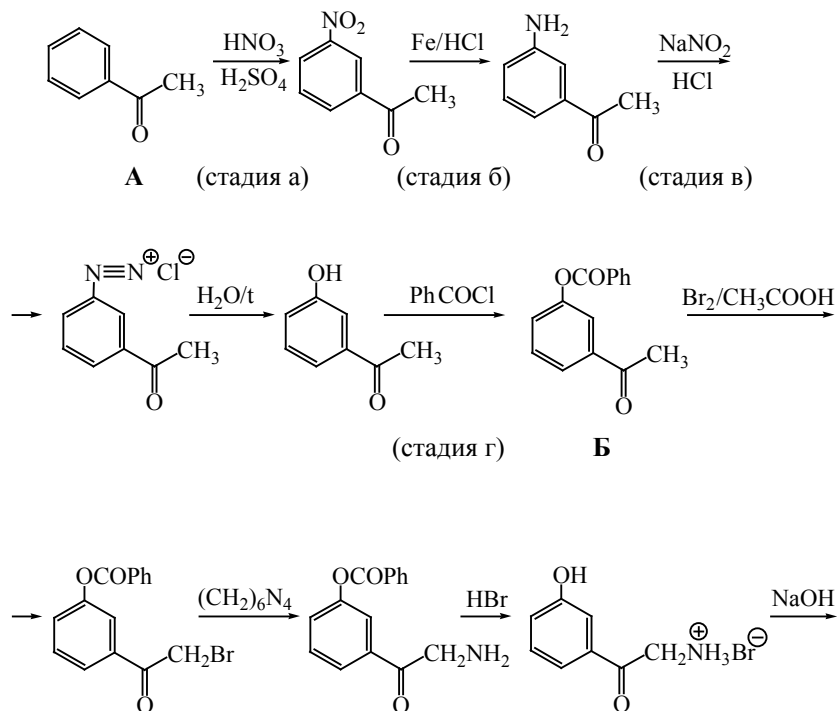


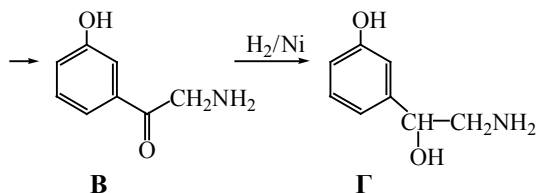
Γ_1



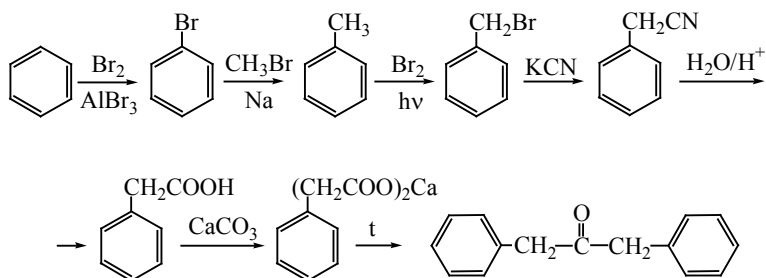
Γ_2

373. Указанные превращения отражены на схеме:





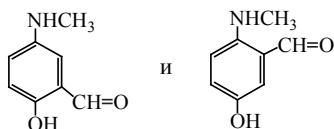
374. Синтезировать из бензола дибензилкетон можно по следующей схеме:



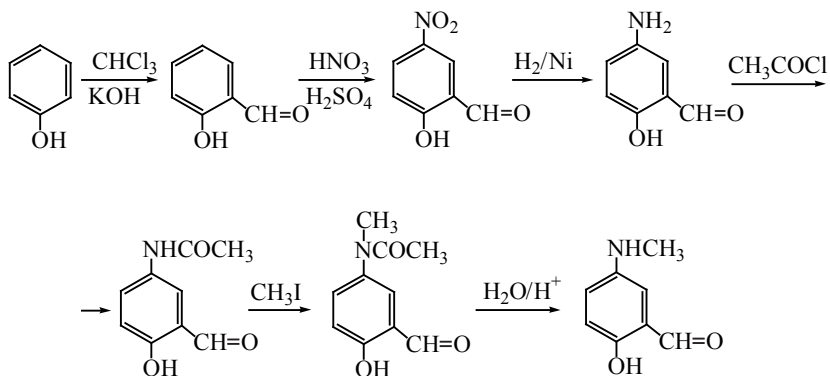
375. Способность искомого соединения взаимодействовать с фенилгидразином, гидроксиламином и аммиачным комплексом серебра свидетельствует о наличии альдегидной группы. Из состава данного соединения следует, что это один из изомеров нитробензальдегида. При последующих его превращениях получается оксибензойная кислота. Поскольку она дает фиолетовое окрашивание с хлорным железом не только в водном, но и в спиртовом растворе, это *орто*-оксибензойная кислота. Значит, искомое соединение – *орто*-нитробензальдегид.

376. Способность искомого соединения растворяться в кислотах и щелочах и давать фиолетовое окрашивание с раствором хлорного железа свидетельствует о наличии альдегидной и фенольной групп: $C_7H_7N(OH)(CH=O)$. После обработки искомого соединения азотистой кислотой образуется соединение, по составу отличающееся от искомого на NO-группу, т. е. протекает образование нитрозосоединения. Так реагируют

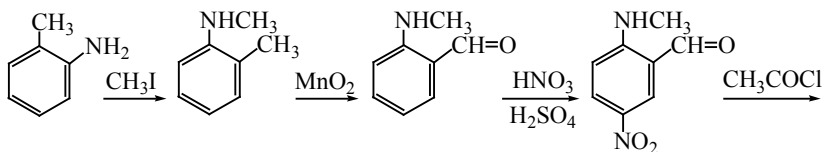
только вторичные и третичные амины. Для структуры третичного амина не хватает атома углерода, следовательно это вторичный амин: $C_6H_3(NHCH_3)(OH)(CH=O)$. Взаимное *para*-расположение гидроксильной группы и аминогруппы показывает образование при дальнейших превращениях ацетильного производного N-метил-*para*-аминофенола. Следовательно, искомое соединение может быть представлено двумя изомерами:

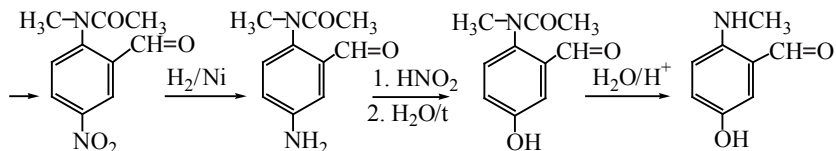


Синтез 5-метиламиносалицилового альдегида возможен путем последовательных превращений фенола:

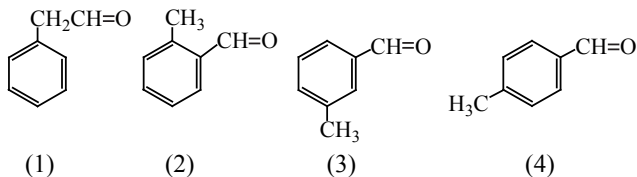


Синтез 5-гидрокси-2-метиламинобензальдегида возможен путем последовательных превращений *орто*-толуидина:





377. Способность искомого соединения взаимодействовать с гидроксиламином и аммиачным комплексом серебра свидетельствует о наличии альдегидной группы. Альдегиды ароматического ряда состава C_8H_8O могут иметь следующее строение:



Только в случае соединений (2) – (4) возможно образование дикарбоновой кислоты, а из всех фталевых кислот только терефталевая при функционализации дает один изомер. Таким образом, искомое соединение – 4-метилбензальдегид, который можно получить из толуола по реакции Гаттермана – Коха.

378. Способность искомого соединения взаимодействовать с фуксिनосернистой кислотой и аммиачным комплексом серебра свидетельствует о наличии альдегидной группы, а способность восстанавливаться оловом в соляной кислоте – о наличии нитрогруппы. Таким образом, для искомого соединения возможны изомеры ди- и тризамещенного бензола:



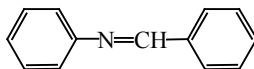
Доказательством наличия метильной группы являются последовательные превращения после окисления хромовой смесью, а доказательством ее *мета*-положения относительно альдегидной группы – получение изофталевой кислоты. В результате превращений получается тримезиновая кислота – это 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота, следовательно нитрогруппа, которая была превращена последовательно в amino-, диазо-, нитрильную и карбоксильную группу, находится тоже в *мета*-положении относительно метильной и альдегидной групп.

379. Из условий задачи очевидно, что в искомом соединении есть альдегидная группа и нет amino- и гидроксильной группы. Образование уксусной кислоты при обработке исследуемого соединения разбавленной минеральной кислотой свидетельствует о наличии ацетильной группы. Таким образом, общая формула соединения: $C_6H_4(CH=O)(NHCOCH_3)$. На взаимное расположение заместителей указывает последнее условие задачи, в соответствии с которым только из *орто*-аминобензойной кислоты можно получить индиго.

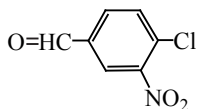
380. Способность искомого соединения взаимодействовать с раствором индиго, гидросиламином и аммиачным комплексом серебра свидетельствует о наличии альдегидной группы. Кроме того, в искомом соединении только два заместителя, поскольку образуется фталевая кислота. На взаимное расположение заместителей указывает плохая способность искомого соединения к дегидратации при нагревании, следовательно это не *орто*-фталевая кислота. Низкая температура плавления метилового эфира – признак изофталевой кислоты. Искомое соединение – *мета*-этилбензальдегид.

381. Решение данного задания аналогично решению задания 376.

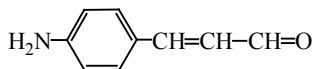
382. Искомое соединение имеет следующее строение:



383. Искомое соединение имеет следующее строение:

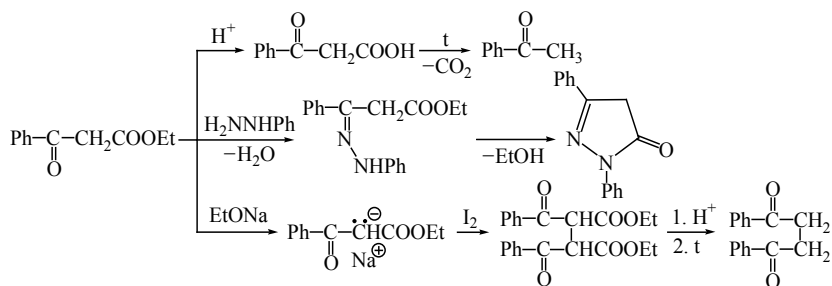


384. Искомое соединение имеет следующее строение:

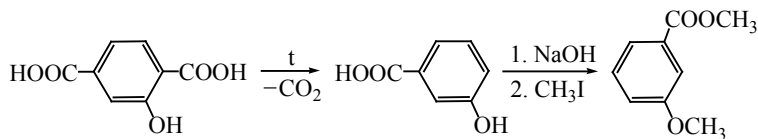


3.19. Ароматические карбоновые кислоты и фенолы

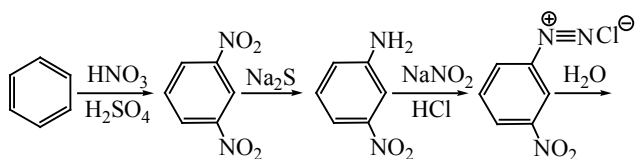
385. Указанные превращения отражены на схеме:

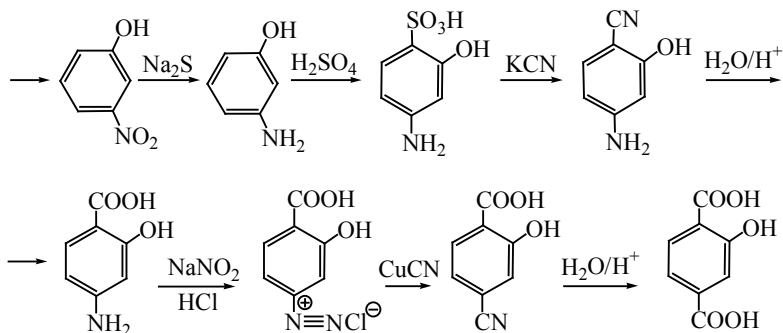


386. Соединение $C_8H_6O_5$ – гидрокситерефталевая кислота:

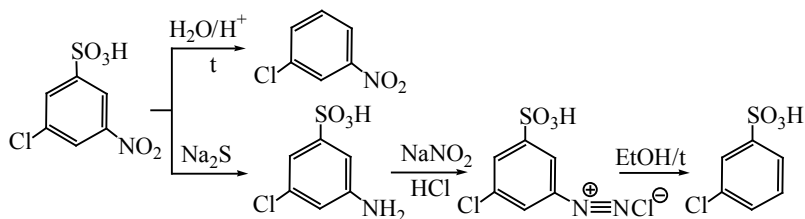


Ее синтез возможен по следующей схеме:





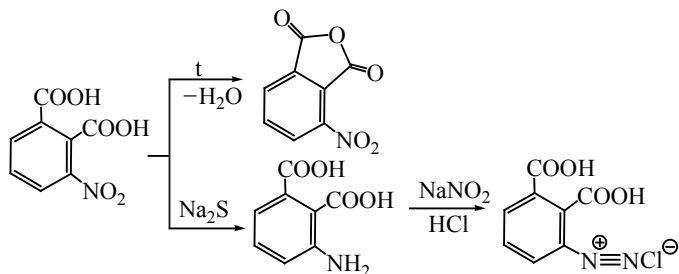
387. Указанные превращения отражены на схеме:



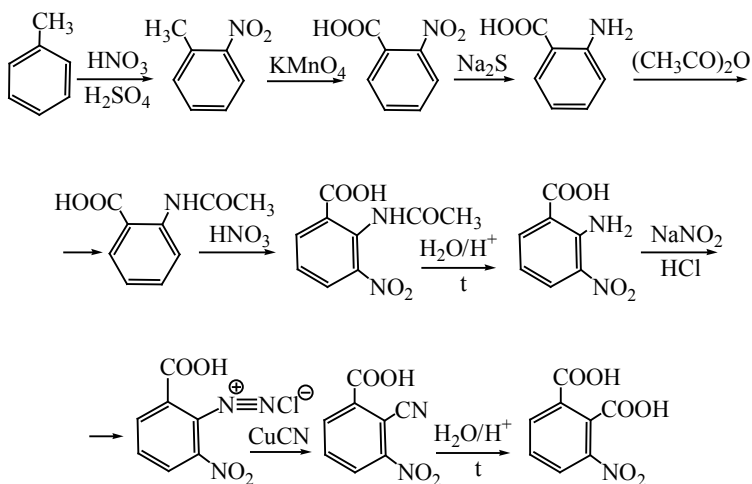
Из трех изомерных нитрохлорбензолов не реагирует со щелочью, алкоголятом натрия и аммиаком в мягких условиях только *мета*-изомер.

Синтезировать сульфокислоту можно из бензола путем его последовательного нитрования, сульфирования и хлорирования.

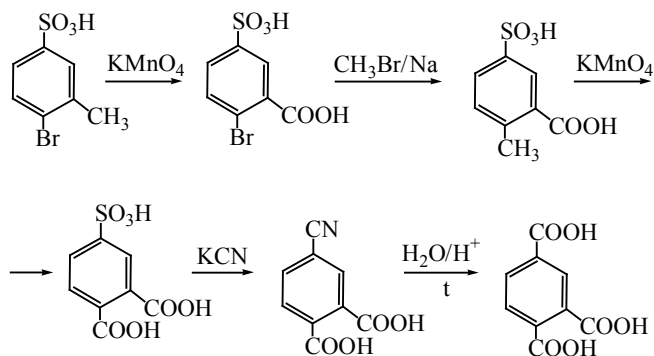
388. Указанные превращения отражены на схеме:



Синтезировать нитрофталевую кислоту можно по следующей схеме:

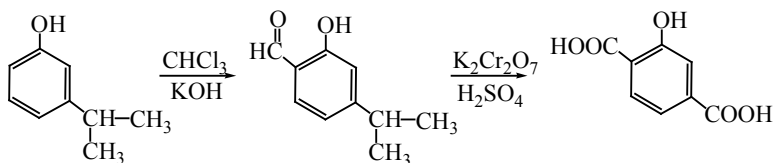


389. Указанные превращения отражены на схеме:

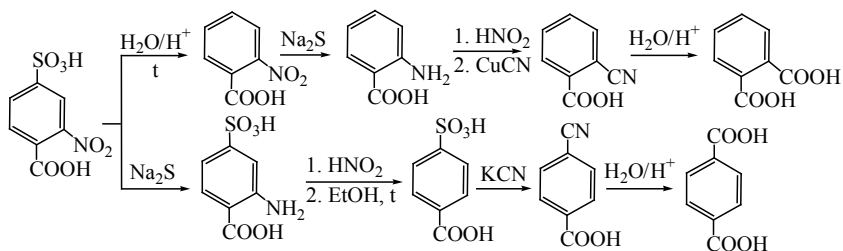


1,2,4-Бензолтрикарбоновую кислоту также дает изомерная 3-бром-4-метилбензолсульфокислота. Синтезировать первую кислоту можно из толуола путем его последовательного сульфирования и бромирования, а вторую – из бензола бромированием, сульфированием и метилированием по Фриделю – Крафтсу.

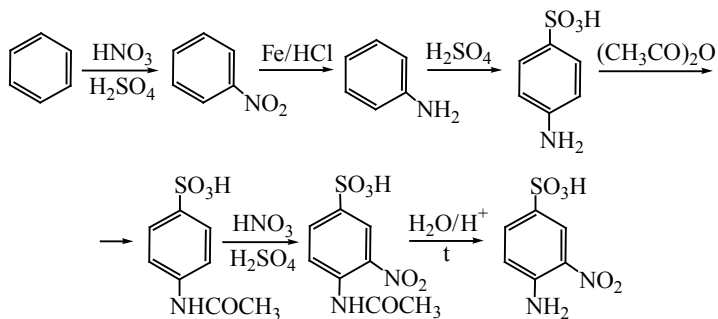
390. Из трех изомерных изопропилфенолов только *мета*-изомер обеспечивает совпадающую ориентацию.



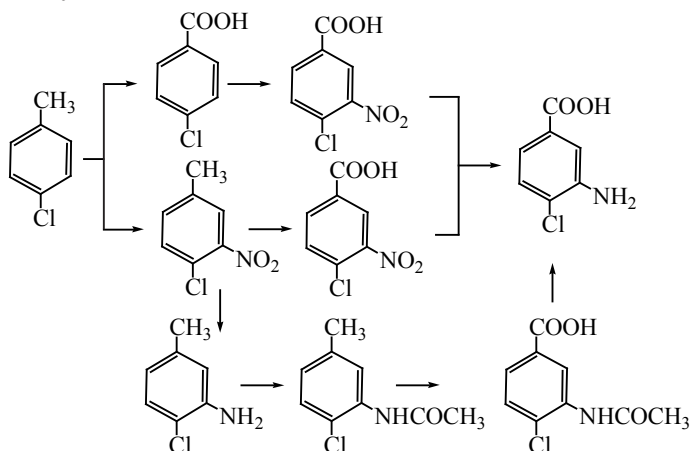
391. Указанные превращения отражены на схеме:



392. Синтезировать соединение состава $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ можно по следующей схеме:

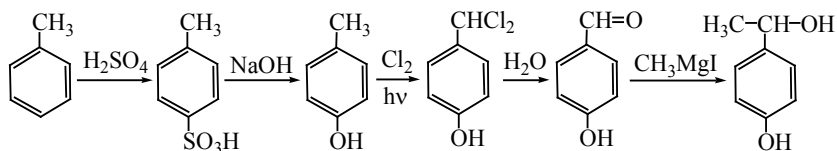


393. Синтезировать 4-хлор-3-аминобензойную кислоту можно по следующей схеме:

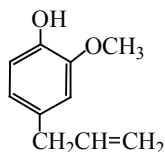


394. В случае 1,3,5-тринитробензола возможно замещение атома водорода с образованием пикриновой кислоты. Для 1,2,3-тринитробензола возможно замещение атома водорода при четвертом атоме углерода и нитрогруппы при втором. В случае 1,2,4-тринитробензола возможно замещение атома водорода при пятом и третьем атоме углерода (лучше – при пятом атоме) и нитрогруппы при первом.

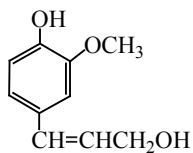
395. Синтез данного соединения возможен по следующей схеме:



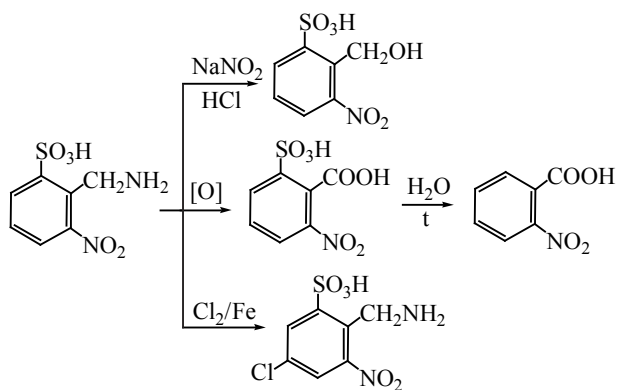
396. Эвгенол имеет следующее строение:



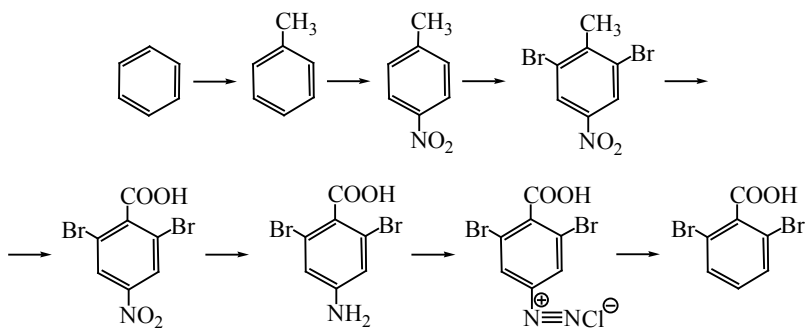
397. Кониферилловый спирт имеет следующее строение:



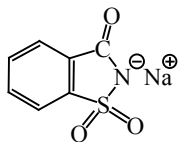
398. Указанные превращения отражены на схеме:



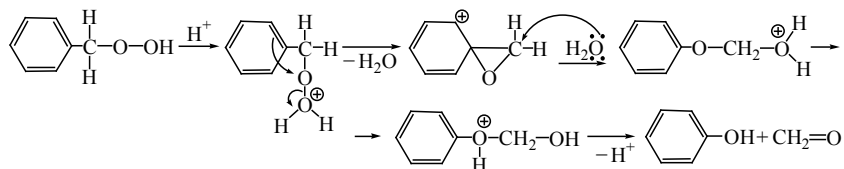
399. Схема последовательных превращений бензола для получения 2,6-дибромбензойной кислоты такова:



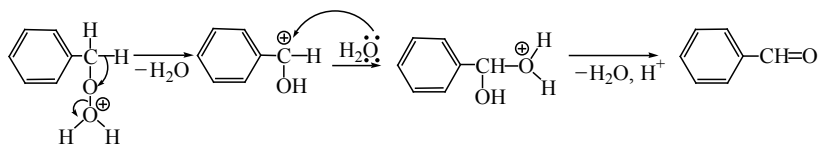
400. Сахарин имеет следующее строение:



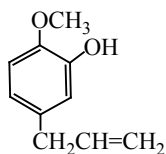
401. Механизм образования продуктов реакции следующий:
миграция фенильного радикала



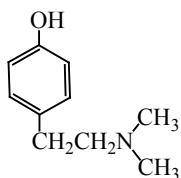
или миграция атома водорода



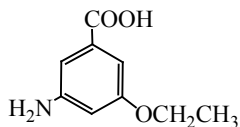
402. Хавибетол имеет следующее строение:



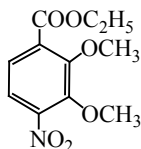
403. Гординен имеет следующее строение:



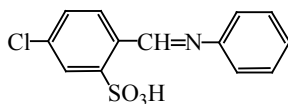
404. Искомое соединение имеет следующее строение:



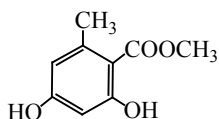
405. Искомое соединение имеет следующее строение:



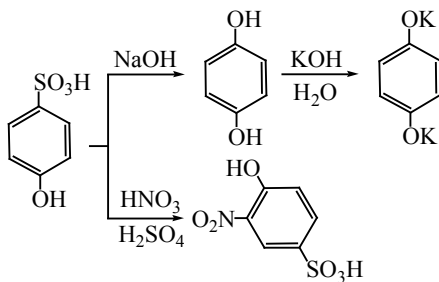
406. Искомое соединение имеет следующее строение:



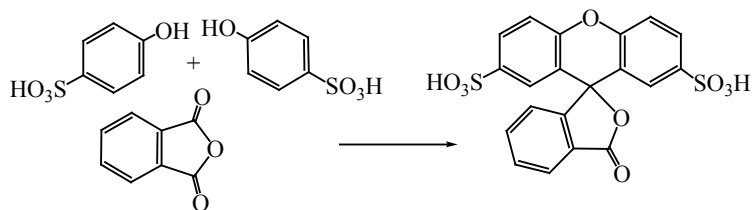
407. Спарассол имеет следующее строение:



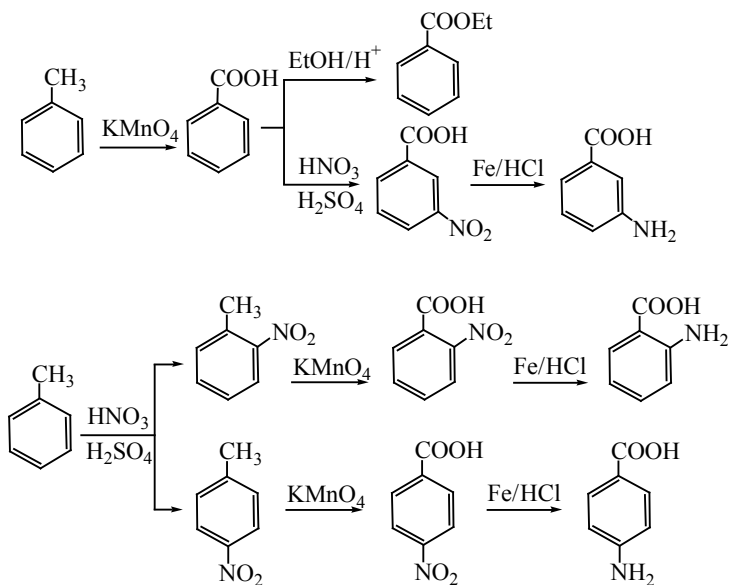
408. Соединение состава $C_6H_6SO_4$ участвует в следующих превращениях:



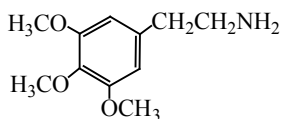
При конденсации *пара*-гидроксibenзолсульфо­кислоты с фта­левым ангидридом получается следующее соединение:



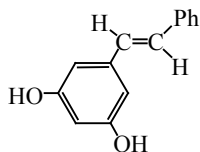
409. Синтез можно осуществить в соответствии с такими схемами:



410. Мескалин имеет следующее строение:

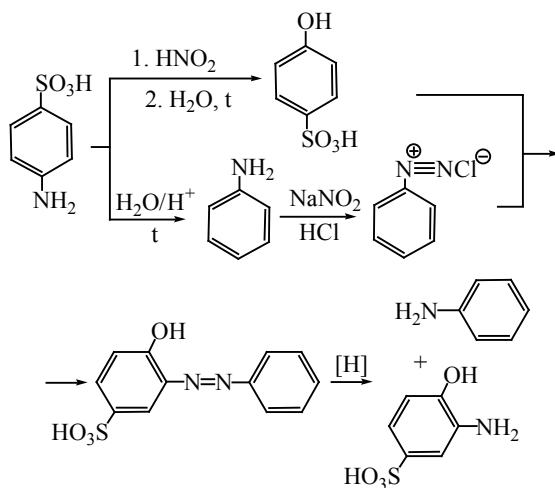


411. Пиносильвин имеет следующее строение:



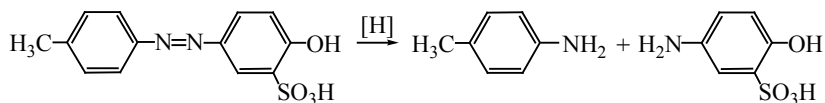
412. Соединение **3** – это новортоформ (3-амино-4-гидроксибензойная кислота).

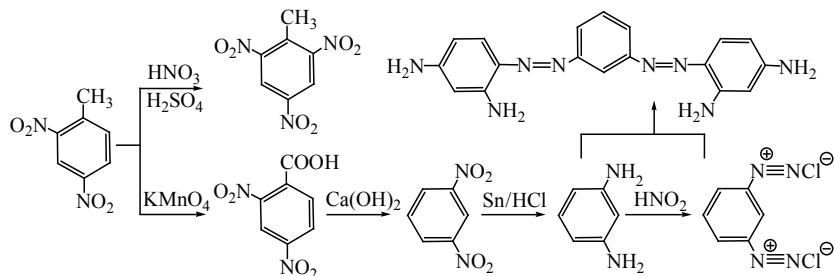
413. Синтез проводится по следующей схеме:



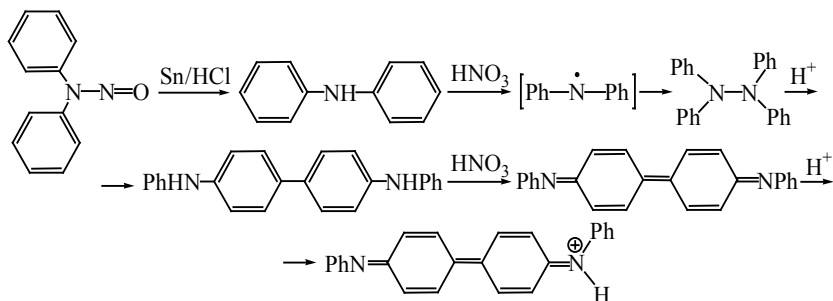
3.20. Ароматические азотосодержащие соединения

414. Указанные превращения отражены на схемах:



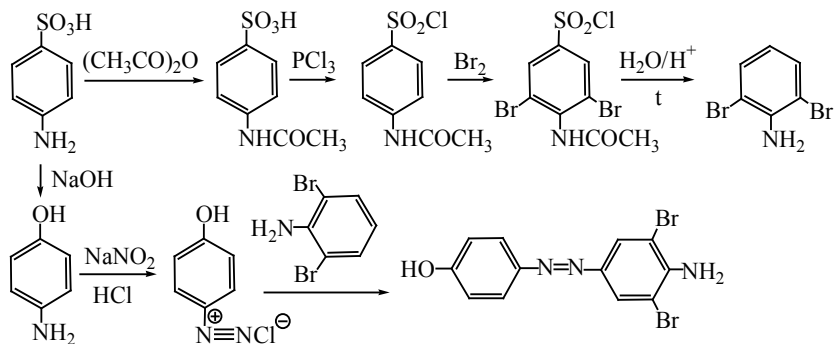


416. Указанные превращения отражены на схеме:



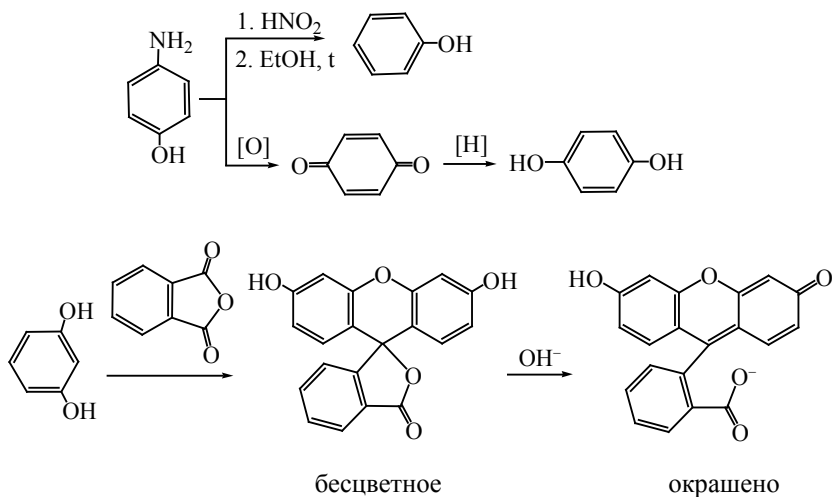
Иманиевая соль имеет синюю окраску. Дифениламин – качественный реагент на нитрат-анион.

417. Указанные превращения отражены на схеме:

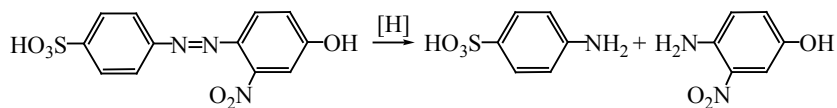


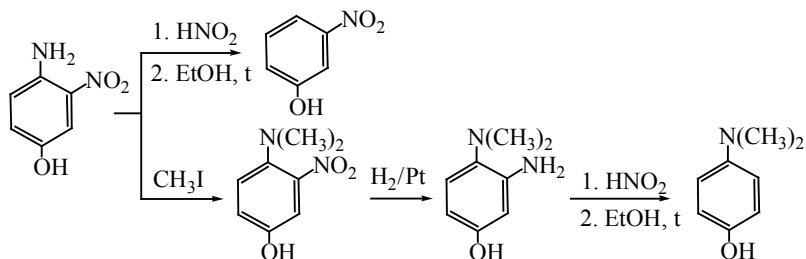
418. Новокаин – β -диэтиламиноэтиловый эфир *para*-аминобензойной кислоты.

419. Указанные превращения отражены на схемах:

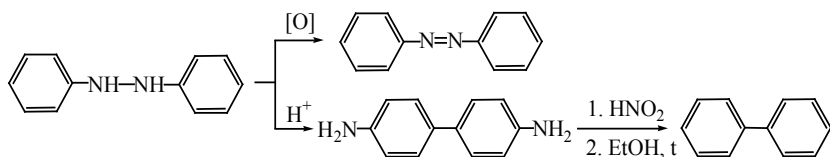


420. Указанные превращения отражены на схемах:



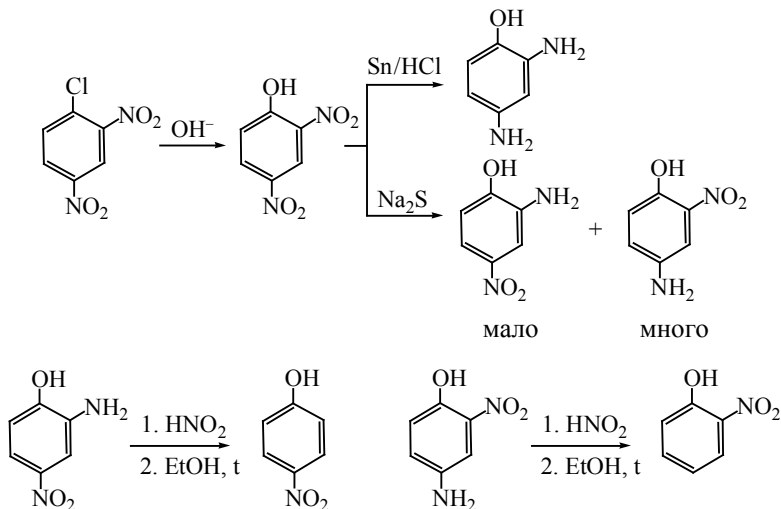


421. Указанные превращения отражены на схеме:

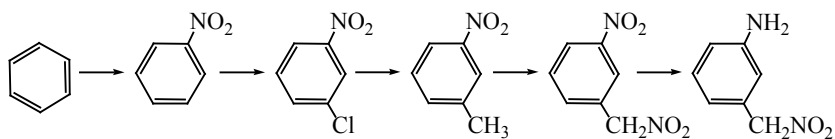


Дифенил можно получить либо из бензола при нагревании с железными опилками, либо по реакции Вюрца из бромбензола, либо при диазотировании бензола фенилдиазоний хлоридом.

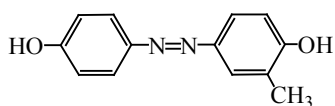
422. Указанные превращения отражены на схемах:



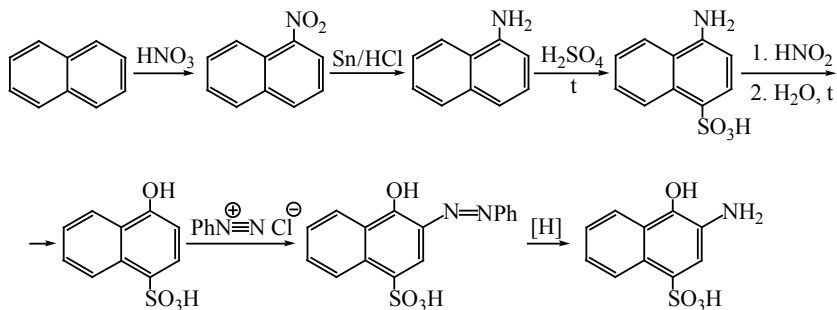
423. Синтезировать соединение $C_7H_8O_2N_2$ можно по следующей схеме:



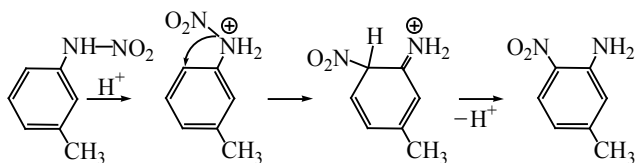
424. Краситель состава $C_{13}H_{12}O_2N_2$ имеет следующее строение:

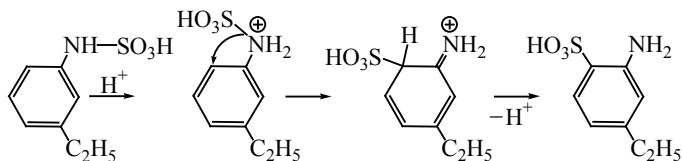


425. Синтезировать 2-амино-4-сульфо- α -нафтол можно по следующей схеме:



426. В обоих случаях протекает внутримолекулярная перегруппировка:



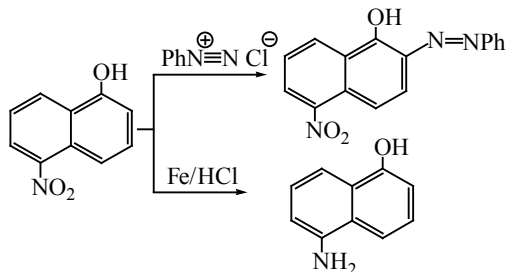


Внутримолекулярной атаки по второму атому углерода в обоих случаях не происходит из-за пространственных затруднений в образующихся интермедиатах.

427. Соединение состава $C_6H_6N_2O_3$ – *мета*-нитрофенилгидроксил-амин.

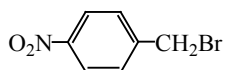
428. Соединение состава C_7H_9NO – *пара*-аминобензиловый спирт.

429. Указанные превращения отражены на схеме:

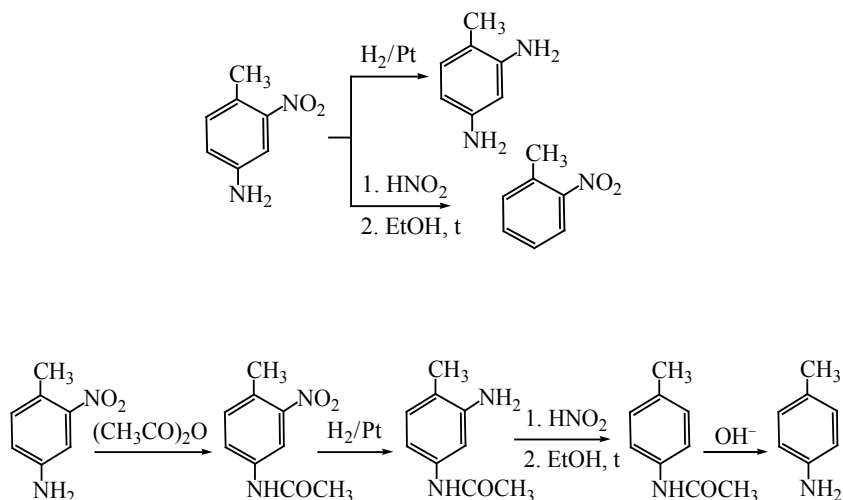


Синтезировать соответствующий нитронафтол можно из нафталина путем его нитрования до 1,5-динитропроизводного, парциального моновосстановления, диазотирования и последующей обработки водой.

430. Соединение состава $C_7H_6O_2NBr$ имеет следующее строение:

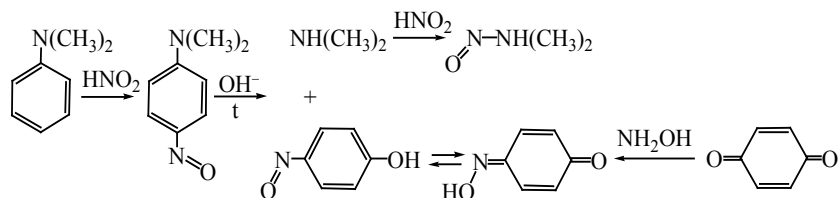


431. Указанные превращения отражены на схемах:

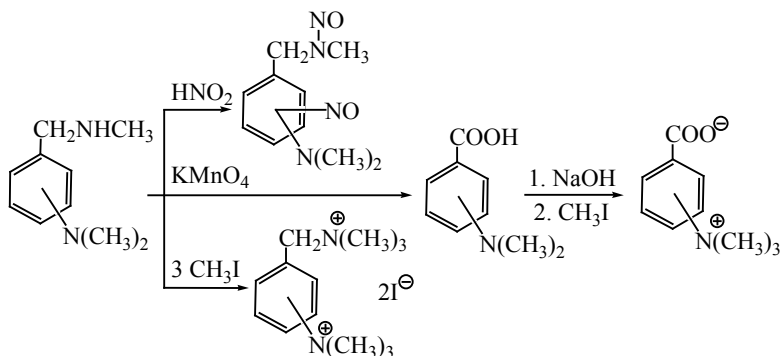


Синтезировать соединение $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ можно из толуола путем его нитрования до динитропроизводного с последующим моновосстановлением.

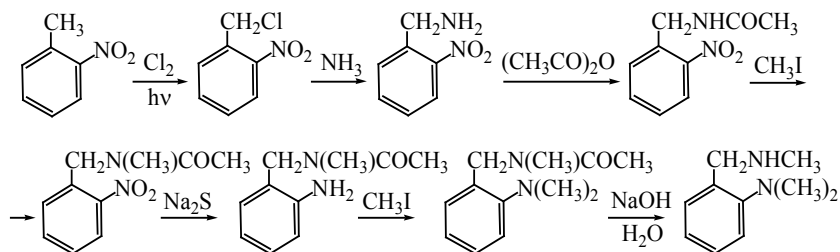
432. Указанные превращения отражены на схемах:



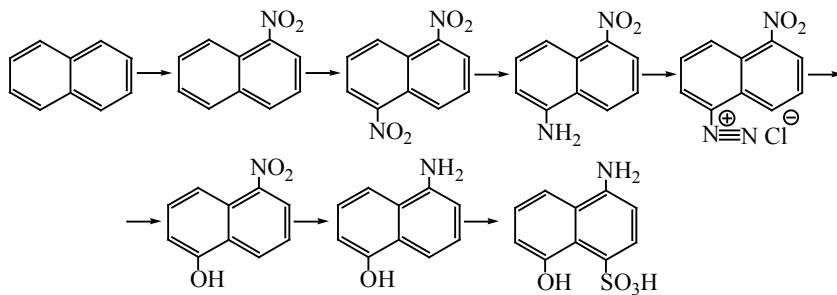
433. Условия задачи не дают возможности установить взаимное расположение заместителей, но превращения свидетельствуют о следующей структуре:



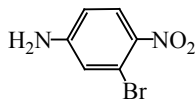
Синтез *орто*-изомера можно провести по следующей схеме:



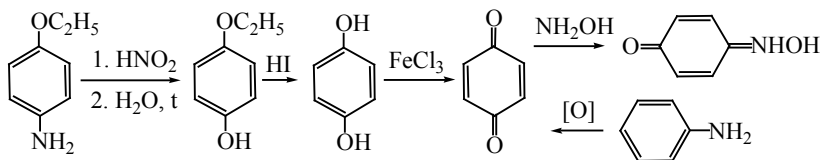
434. Синтез 5-амино-8-сульфо- α -нафтола можно осуществить по следующей схеме:



435. Соединение состава $C_6H_5N_2O_2Br$ имеет следующее строение:



436. Указанные превращения отражены на схеме:



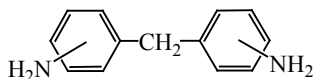
437. Нитрование бензонитрила протекает в *мета*-положение, поскольку цианогруппа – заместитель второго рода – обладает $-I$ - и $-M$ -эффектами, которые при реакции электрофильного замещения сильно дезактивируют aromaticкую систему, особенно в *орто*- и *пара*-положениях.

Нитрование анизола протекает легко и в *орто*-, и в *пара*-положения, поскольку метоксигруппа является ориентантом второго рода, обладающим сильным $+M$ -эффектом.

Нитрование α,α,α -трифтортолуола протекает в *мета*-положение.

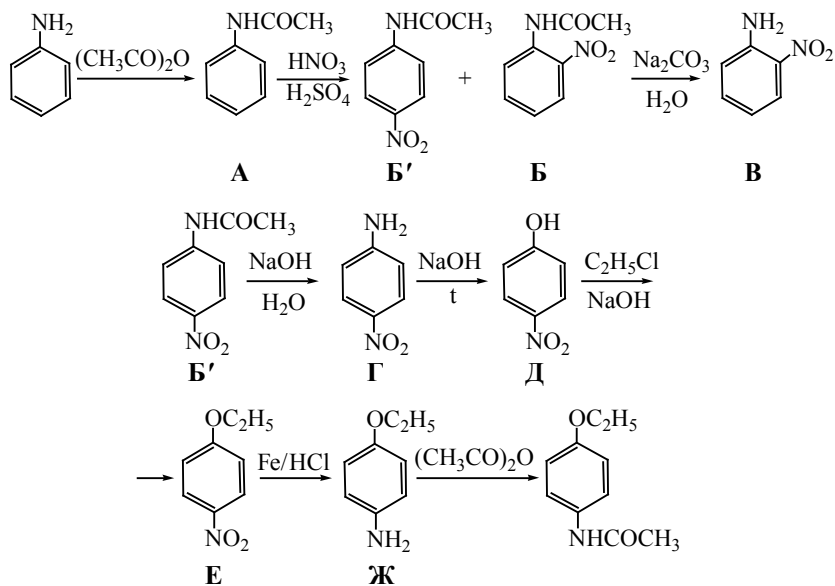
В условиях нитрования анилина аминогруппа будет находиться в аммонийной форме (являться ориентантом второго рода за счет сильного $-I$ -эффекта) и реакцию электрофильного замещения будет направлять в *мета*-положение. Кроме того, необходима защита аминогруппы ацилированием, иначе параллельно будет протекать процесс диазотирования.

438. Соединение состава $C_{13}H_{14}N_2$ имеет следующее строение:

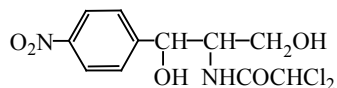


439. Искомое соединение – 2,2'-диаминодифенил.

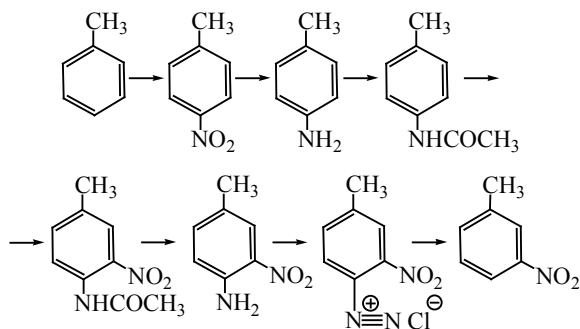
440. Указанные превращения отражены на схемах:



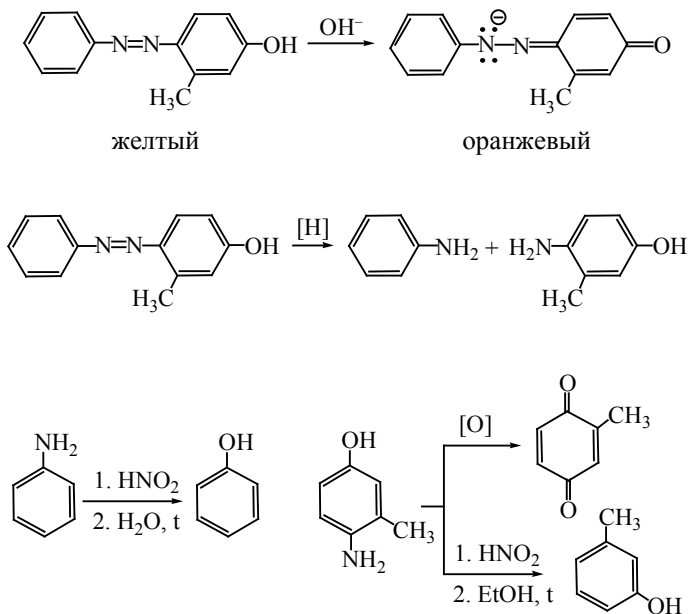
441. Левомецитин имеет следующее строение:



442. Получить *мета*-нитротолуол можно по следующей схеме:



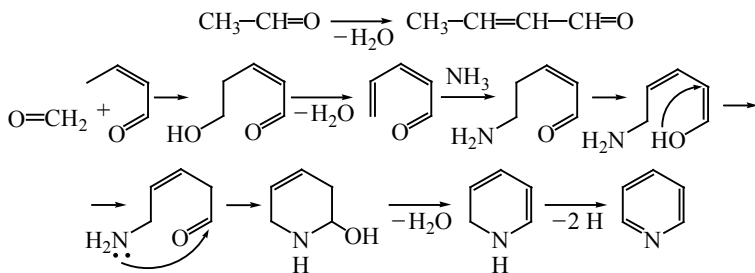
443. Указанные превращения отражены на схемах:



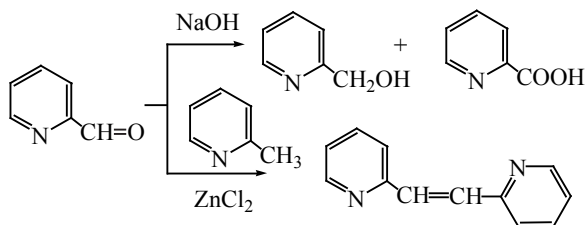
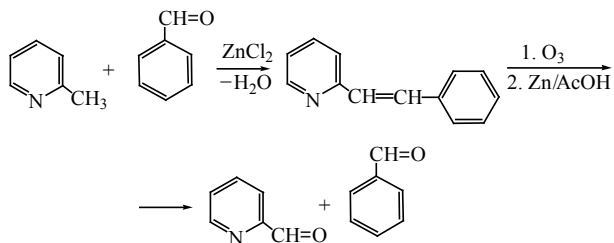
Синтезировать искомый краситель можно по реакции диазотирования *мета*-крезола с фенилдиазоний хлоридом.

3.21. Гетероциклические соединения

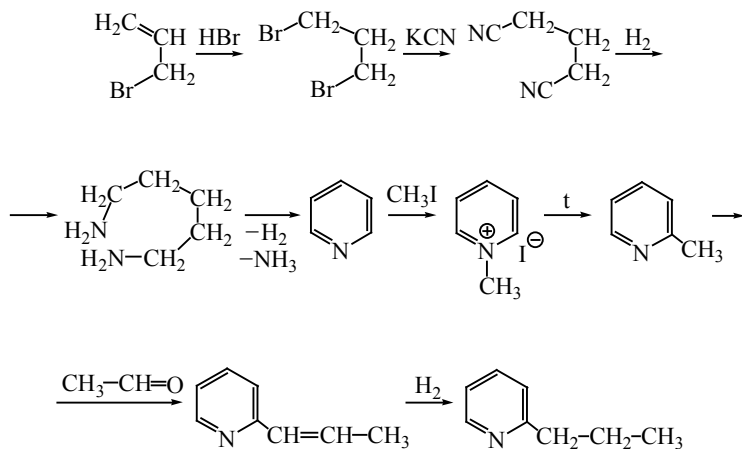
444. Указанные превращения отражены на схемах:



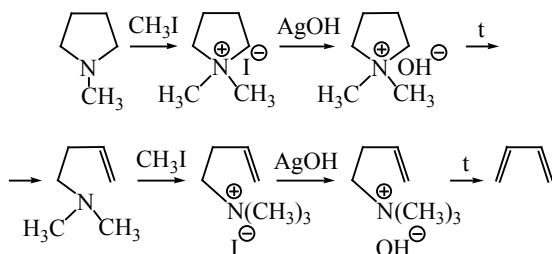
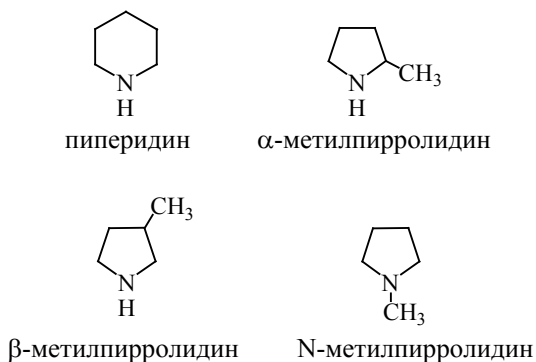
445. Указанные превращения отражены на схемах:



446. Синтез кониина возможен по следующей схеме:

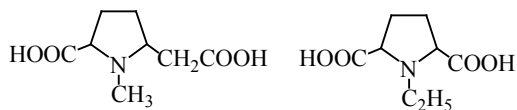


447. Из четырех возможных изомерных циклических аминов условиям задачи удовлетворяет только N-метилпирролидин.

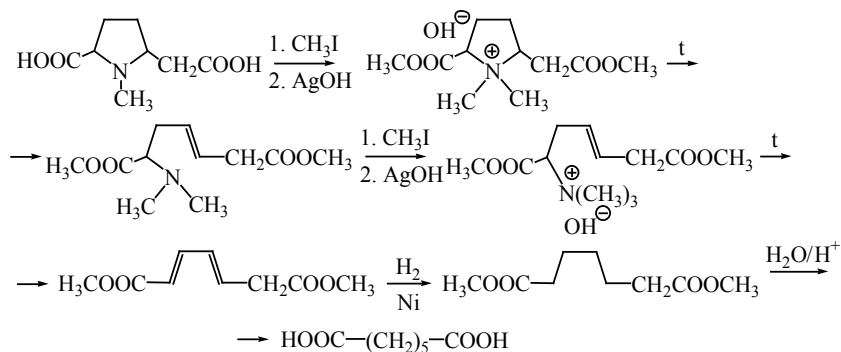


Синтезировать N-метилпирролидин можно из янтарного альдегида обработкой метиламином с последующим восстановлением водородом на катализаторе.

448. Из условий задачи следует, что соединение $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_4$ – аминокислота, содержащая третичную аминогруппу, так как при метилировании в молекуле возникает только одна метильная группа. Кислота эта двухосновная и предельная, поскольку образуется диметиловый эфир и нет взаимодействия с бромом. Образование N-метилсукцинимиды при окислении хромовой смесью указывает на наличие пятичленного цикла. Таким образом, возможными структурными формулами кислоты состава $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_4$ могут являться следующие:

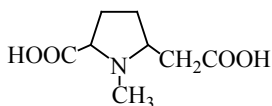


Из двух изомеров условиям задачи соответствует только производное N-метилпирролидина:

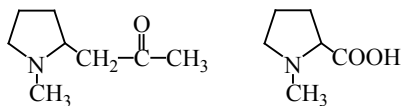


449. Из шести изомерных моноалкилпиперидинов условиям задачи удовлетворяет только α -n-пропилпиперидин.

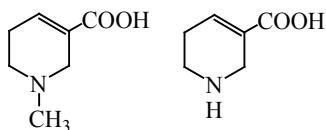
450. Тропиновая кислота имеет следующее строение:



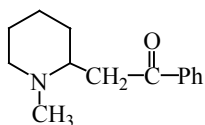
451. Гигрин и гигриновая кислота имеют следующее строение соответственно:



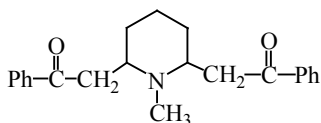
452. Арекаидин и гувацин имеют следующее строение соответственно:



453. Соединение **Е** имеет следующее строение:



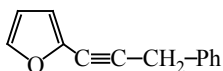
454. Алкалоид лобеланин имеет следующее строение:



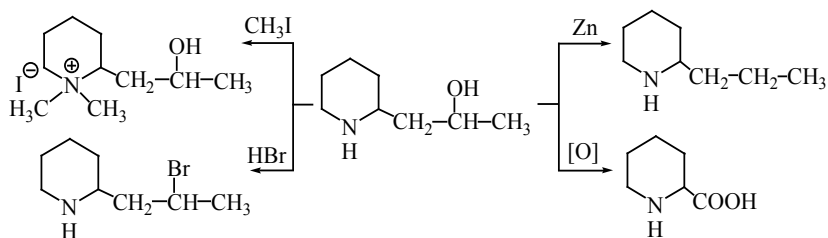
455. γ -Коницеин имеет следующее строение:



456. Антибиотик карлина-оксид имеет следующее строение:

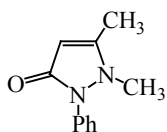


457. Указанные превращения отражены на схеме:

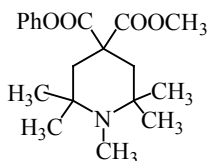


Алкалоид конгидрин имеет два хиральных центра, поэтому он может существовать в виде четырех диастереомеров и двух рацемических модификаций.

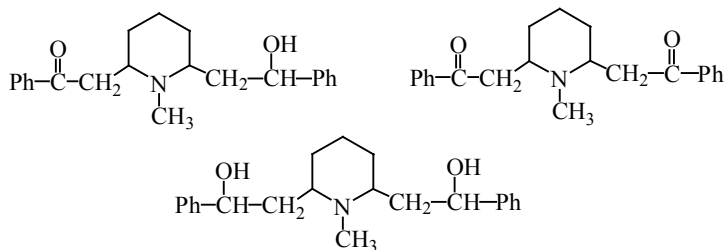
458. Антипирин имеет следующее строение:



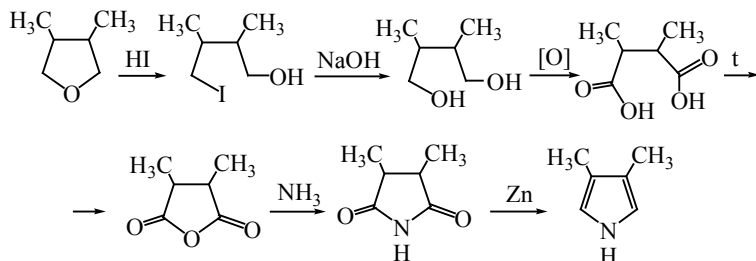
459. Эйкаин имеет следующее строение:



460. Лобелин, лобеланин и лобеланидин имеют следующее строение соответственно:



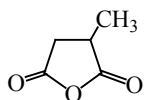
461. Указанные превращения отражены на схеме:



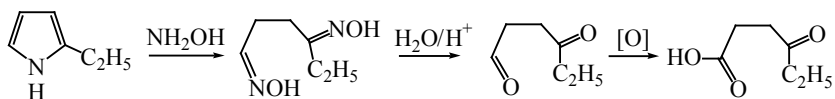
462. Конечным продуктом расщепления восстановленного β-метилпиррола является изопрен.

463. Соединение состава C₈H₁₄O₂ – 3,4-диметилгександион-2,5.

464. Соединение состава C₅H₆O₃ имеет следующее строение:

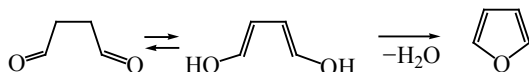


465. Из шести изомерных алкилпирролов условиям задачи удовлетворяет только α-этилпиррол.



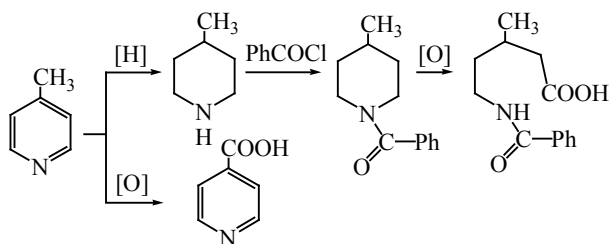
Синтезировать α-этилпиррол можно из пирролята калия путем обработки его этилийодидом с последующим нагреванием для перегруппировки.

466. Указанные превращения отражены на схеме:



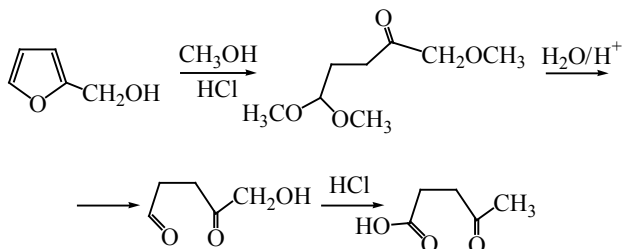
Синтезировать янтарный альдегид можно путем озонлиза диаллила.

467. Из трех изомерных метилпиридинов условиям задачи удовлетворяет только α -пиколин.

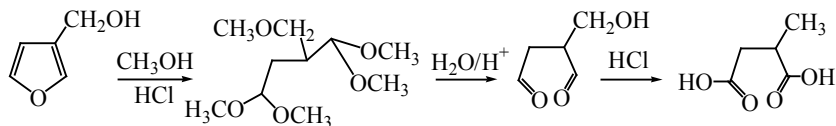


468. Указанные превращения отражены на схемах.

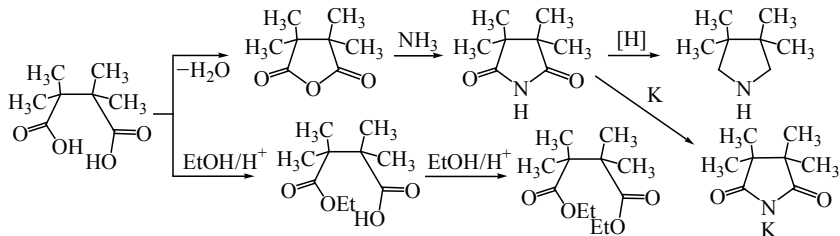
α -Изомер:



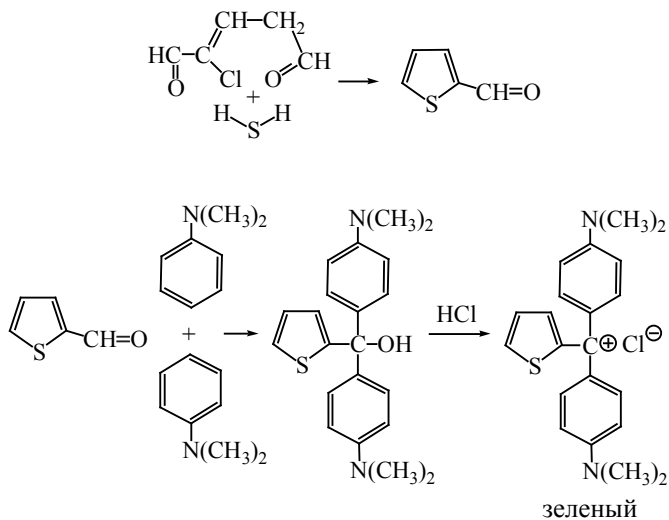
β -Изомер:



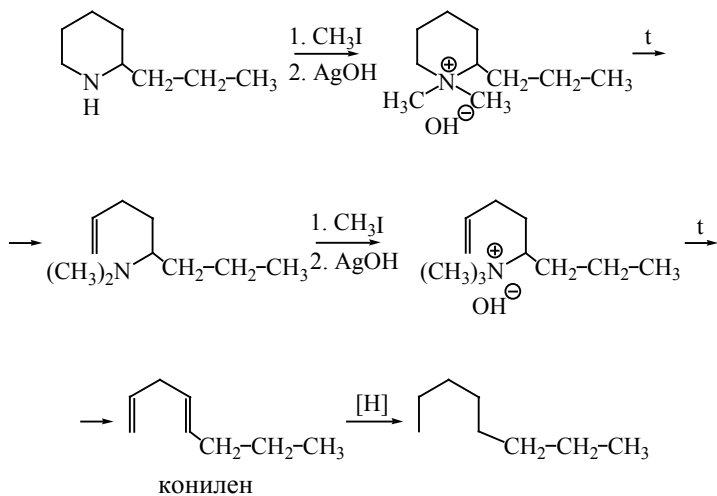
469. Указанные превращения отражены на схеме:



470. Указанные превращения отражены на схемах:

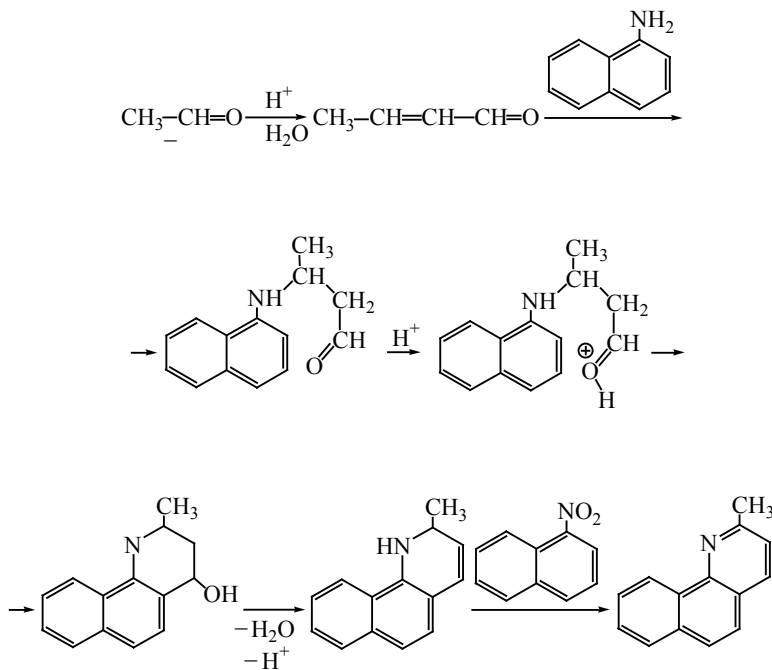


471. Указанные превращения отражены на схеме:

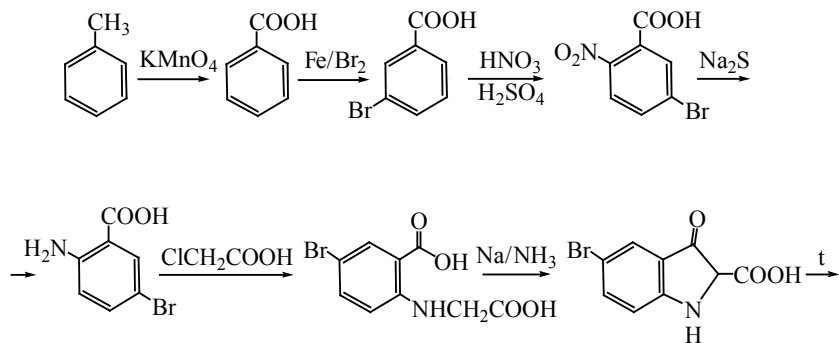


472. Исходное гетероциклическое соединение – пиперидин.

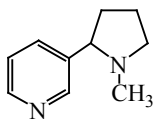
473. Указанные превращения отражены на схеме:



474. Указанные превращения отражены на схеме:

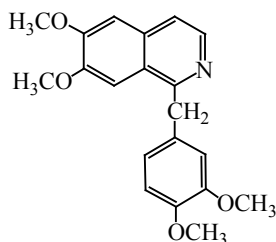


478. Никотин имеет следующее строение:

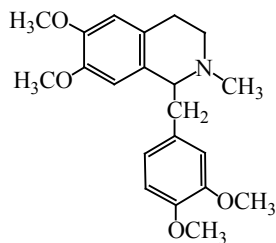


Обработка рацемической модификации никотина (+)-винной кислотой образует диастереомерные соли, которые можно разделить и выделить энантиомеры никотина в чистом виде.

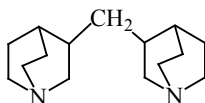
479. Папаверин имеет следующее строение:



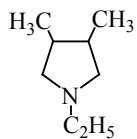
480. Лаудозин имеет следующее строение:



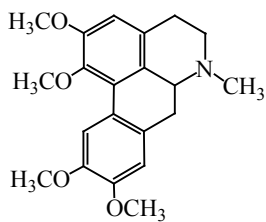
481. Спартеин имеет следующее строение:



482. Соединение **A** имеет следующее строение:

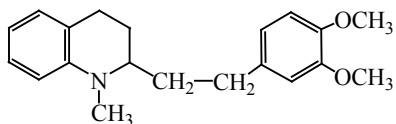


483. Коритуберин имеет следующее строение:

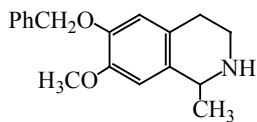


484. Соединение **3** ($C_8H_{14}O_4$) – пробковая кислота.

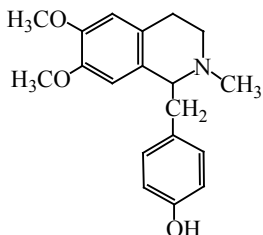
485. Куспареин имеет следующее строение:



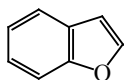
486. Сальсолин имеет следующее строение:



487. Армепавин имеет следующее строение:

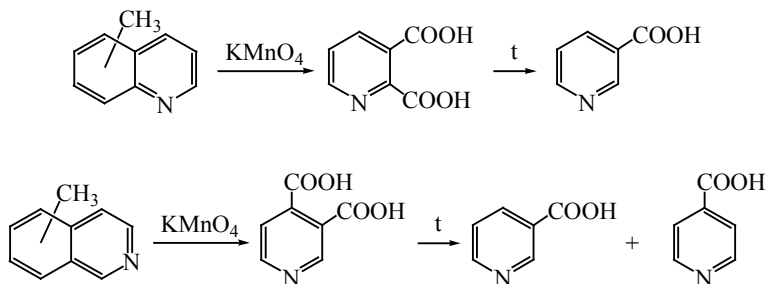


488. Кумарон имеет следующее строение:



489. Соединение **II** ($C_{10}H_{23}N$) – 3-метил-4-диметиламиногептан.

490. Условия задачи показывают, что соединение состава $C_{10}H_9N$ является либо метилхинолином, либо метилизохинолином. При окислении и последующем декарбоксилировании метилхинолинов образуется только никотиновая кислота, а при соответствующих превращениях метилизохинолинов – изомерные пиколиновые кислоты.



Список рекомендуемой литературы

- Агрономов А. Е.* Избранные главы органической химии : учеб. пособие для вузов / А. Е. Агрономов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1990. – 560 с.
- Агрономов А. Е.* Сборник задач по органической химии : учеб. пособие / А. Е. Агрономов. – М. : Изд-во МГУ, 2000. – 158 с.
- Агрономов А. Е.* Лабораторные работы в органическом практикуме / А. Е. Агрономов, Ю. С. Шабаров. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1974. – 376 с.
- Альбицкая В. М.* Задачи и упражнения по органической химии / В. М. Альбицкая, В. И. Серкова. – М. : Высш. шк., 1973. – 205 с.
- Беккер Г.* Органикум : практикум по органической химии : в 2 т. / Г. Беккер, В. Бергер, Г. Домике. – М. : Мир, 1979.
- Березин Б. Д.* Курс современной органической химии : учеб. пособие для вузов / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. – М. : Высш. шк., 2001. – 768 с.
- Вацуро К. В.* Именные реакции в органической химии : справочник / К. В. Вацуро, Г. Л. Мищенко. – М. : Химия, 1976. – 528 с.
- Веселовская Т. К.* Вопросы и задачи по органической химии / Т. К. Веселовская. – М. : Высш. шк., 1977. – 260 с.
- Вшивков А. А.* Номенклатурные правила ациклических, ароматических, гетероциклических углеводов и их производных / А. А. Вшивков, Ю. Г. Ятлук, А. В. Пестов. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2008. – 102 с.
- Грандберг И. И.* Органическая химия : учеб. для с.-х. и биол. специальностей вузов / И. И. Грандберг. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1987. – 672 с.
- Гордон А.* Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М. : Мир, 1976. – 542 с.
- Ингольд К.* Теоретические основы органической химии / К. Ингольд. – М. : Мир, 1973. – 530 с.
- Иоффе Б. В.* Рефрактометрические методы химии / Б. В. Иоффе. – 3-е изд., перераб. – Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1983. – 384 с.
- Кери Ф.* Углубленный курс органической химии : в 2 кн. / Ф. Кери, Р. Сандберг. – М. : Химия, 1981.
- Лабораторные работы по органической химии* / под ред. О. Ф. Гинзбурга, А. А. Петрова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1988. – 286 с.
- Ли Дж.* Именные реакции. Механизмы органических реакций / Дж. Ли ; пер. с англ. В. М. Демьянович. – М. : БИНОМ ; Лаборатория знаний, 2009. – 456 с.

- Марч Дж. Органическая химия: реакции, механизмы и структура : углубленный курс для ун-тов и хим. вузов : в 4 т. / Дж. Марч. – М. : Мир, 1987–1988.
- Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. – М. : Мир, 1974. – 1134 с.
- Нейланд О. Я. Органическая химия / О. Я. Нейланд. – М. : Высш. шк., 1990. – 751 с.
- Несмеянов А. Н. Начала органической химии : в 2 т. / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. – М. : Химия, 1969–1970.
- Общая органическая химия : в 12 т. / под общ. ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. – М. : Химия, 1981–1988.
- Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М. : Изд-во иностр. лит., 1956. – 520 с.
- Практикум по органическому синтезу. – М. : Просвещение, 1974. – 376 с.
- Препаративная органическая химия / пер. с пол. В. В. Шпанова, С. В. Володиной. – М. : Госхимиздат, 1959. – 223 с.
- Прянишников Н. Д. Практикум по органической химии / Н. Д. Прянишников ; под ред. А. Е. Успенского. – 2-е изд. – М. : Госхимиздат, 1950. – 245 с.
- Птицина О. А. Лабораторные работы по органическому синтезу / О. А. Птицина, Н. В. Куплетская, В. К. Тимофеева. – М. : Просвещение, 1979. – 256 с.
- Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, В. Я. Хавин. – Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1977. – 560 с.
- Реутов О. А. Органическая химия : в 4 ч. / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М. : Изд-во МГУ, 1999–2004.
- Робертс Дж. Основы органической химии : в 2 т. / Дж. Робертс, М. Касеро. – М. : Мир, 1978.
- Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс. – М. : Химия, 1977. – 320 с.
- Свойства органических соединений : справочник / под ред. А. А. Потехина. – Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1984. – 520 с.
- Справочник химика : в 8 т. – 2-е изд. перераб. и доп. – Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1966.
- Терней А. Современная органическая химия : в 2 т. / А. Терней. – М. : Мир, 1981.
- Физер Л. Органическая химия : в 2 т. / Л. Физер, М. Физер. – М. : Химия, 1969–1970.
- Шабаров Ю. С. Органическая химия : в 2 т. / Ю. С. Шабаров. – М. : Химия, 1994.

Учебное издание

Вшивков Александр Акиндинович
Пестов Александр Викторович

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

Учебное пособие

Зав. редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *Е. И. Маркина*
Корректор *Е. И. Маркина*
Компьютерная верстка *Н. Ю. Михайлов*

План выпуска 2015 г. Подписано в печать 27.03.2015.
Формат 60 × 84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Уч.-изд. л. 15,0. Усл. печ. л. 20,0. Тираж 180 экз. Заказ № 85.

Издательство Уральского университета
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ.
620000, г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 350-56-64, 350-90-13.
Факс: +7 (343) 358-93-06.
E-mail: press-urfu@mail.ru